

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de los Materiales



TESIS DOCTORAL

**Síntesis y caracterización de micro- y nanoestructuras de ZnS:X
(X=Al, Ga, In)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Belén Sotillo Buzarra

Directora

Paloma Fernández Sánchez

Madrid, 2014

Síntesis y caracterización de micro- y nanoestructuras de ZnS:X ($\text{X}=\text{Al, Ga, In}$)



Belén Sotillo Buzarra

Departamento de Física de Materiales

Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección de la Doctora:

Paloma Fernández Sánchez

Memoria presentada para optar al grado de

Doctor en Física

Madrid 2014

A mis padres, Ana y José Antonio.

A mi hermano Javi.

”Nuestras horas son minutos
cuando esperamos saber,
y siglos cuando sabemos
lo que se puede aprender.”

”Caminante, son tus huellas
el camino, y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante, no hay camino,
sino estelas en la mar.”

Proverbios y cantares. *Antonio Machado*

Agradecimientos

Esta memoria es el punto y seguido de una etapa importante de mi vida, la realización de la tesis doctoral, un sueño que quise cumplir desde que era una niña. Por eso, no puedo dejar de mirar hacia atrás y acordarme de todas las personas que me han apoyado y han hecho posible que llegue hasta aquí.

En primer lugar, quiero agradecer a mi directora de tesis, la Prof. Paloma Fernández Sánchez, todo el tiempo que ha invertido en guiarme en este trabajo. Gracias por enseñarme a ser una buena investigadora y por toda tu ayuda. Pero sobre todo porque eres una GRAN profesora en todos los aspectos, tanto científicos como personales.

También quiero agradecer a todo el grupo de investigación de Física de Nanomateriales Electrónicos la ayuda y apoyo que me han brindado para realizar este trabajo. A todos ellos (Javier, Bianchi, Ana C., Carlos, Pedro, Ana U., Emilio, Yanicet y David), muchas gracias. En especial a Yanicet por las imágenes de TEM, a Ana U. por enseñarme todos los entresijos del laboratorio y los microscopios, y a Carlos por las fotos de los "abetos" de estructuras. Tampoco me quiero olvidar de los becarios del grupo con los que he compartido estos años: María, Javi B., Teresa y Cristian. No olvidaré los días interminables en el laboratorio y las conversaciones de un microscopio a otro. Gracias por todos los momentos estupendos. Javi, gracias por la ayuda e información en tantas cosas, pero en especial sobre "cavidades resonantes". Me has ayudado mucho. Y desear mucha suerte a las nuevas incorporaciones: Miguel, Fernando y Félix.

A los técnicos de laboratorio, Carlos y Esther, por hacer cada día un poco más fácil y personal el trabajo. Carlos, ya sabes que crecer las estructuras de ZnS ha sido en gran parte gracias a tus luchas con el “horno de vacío”.

A mis compañeros y amigos de despacho, Beatriz e Iñaki, por tantos desayunos y meriendas llenas de risas. Mucha suerte con la tesis y carreras futuras. Y por supuesto a todos los becarios con los que he compartido estos (más de cuatro) años: a Ali P., Belén C., Luis, Javi del V., Fer, Manu y Jesus, gracias por las comidas, las fiestas de navidad y las cañas, vuestra alegría anima a seguir trabajando cada día. Y a los que se fueron más pronto: Ali G., Martin, Belén A., Javi M., Clara, Ángela e Irene.

I am grateful to Professor Sanjay Mathur for accepting me in his research group at the University of Cologne and the possibility to do a research stay in a great lab. And to Dr. Trilok Singh for his help. Especialmente quiero agradecer a Raquel toda la ayuda y consejo que me dio en los tres meses que trabajé en Colonia. Sin ella no hubiera conseguido tanto. Pero sobre todo, agradezco tu amistad, en aquellos meses y ahora.

Para llegar hasta aquí, hubo una profesora en el colegio que me animó a estudiar Física, Elena, muchas gracias por acordarte siempre de mí y todas tus enseñanzas en el colegio. De ti aprendí a ser crítica con los resultados que salían en los problemas, lo que me ha sido muy útil desde entonces.

A todos mis amigos, que me habéis soportado en especial estos últimos meses de escritura. Gracias por vuestra paciencia. A Alex, Yago y José Luis, que junto con Beatriz e Iñaki hemos compartido tantas horas dentro y fuera de la facultad, por hacerme llorar de risa, por estar allí para hablar y desahogarme y para ir al cine, al teatro, a tomar un café o a lo que sea. ¡Muchas gracias!

A mis amigas desde la época del colegio: Gema, Marta y Virginia. Muchas gracias por todo vuestro apoyo en cualquier momento, bueno y malo, por los desayunos en el Vips y las sobremesas en el Mcdonalds y por tantas horas compartidas en viajes “a donde sea”. Y por todo lo que todavía nos falta por hacer juntas.

A todos mis amigos de la carrera: Mariana, Ainhoa, Diego, Marta, Alberto, Isa, Iván, Raúl y Arturo, que la Física nos siga acompañando. Por compartir clases, laboratorios y horas muertas en la facultad jugando a las cartas. Muchas gracias por vuestro apoyo y confianza.

Mi familia ha sido un apoyo muy importante para llegar a buen puerto con este proyecto. En especial mis padres, Ana y José Antonio, que han sufrido mi mal humor y mis bajones con paciencia y han sabido darme siempre buenos consejos. Sabéis que he llegado hasta aquí sobre todo gracias a vosotros. Podría llenar esta hoja de gracias, y nunca serían suficientes para todo lo que habéis hecho por mí.

A mi hermano Javi, cuya sonrisa es capaz de alegrar cualquier día gris, le agradezco que siempre esté ahí, sus buenos consejos y todos los ratos de juegos. No lo olvides, somos “los hermanos más locos del verano”. A Mer por su ayuda y apoyo y a los pequeños Ana y Jaime, sois capaces de llenar de luz una casa con vuestros juegos y risas. Espero que algún día podáis leer esta tesis sin aburriros mucho.

A mis abuelos, Ana, Enrique, Luis y María, me alegra que podáis ver este trabajo concluido. Muchas gracias por los besos y abrazos que desde pequeña han hecho crecer la confianza en mí misma. A mis tías y tíos (M^a Ángeles, Mary, Marisa, Tere, Pili, Miguel y Manuel) por tantas horas compartidas y por ser siempre un gran apoyo. A mis primas (pero que considero hermanas) Alicia y Elena, con las que he crecido y he vivido tantas cosas. A mis peques (o ya no tanto) Celia y Daniel, vuestra vitalidad y alegría son contagiosas, gracias por incluirme en vuestros juegos.

A todos vosotros, y a aquellos que me haya olvidado, ¡muchas gracias!

Índice

Resumen	v
Abstract	vii
1 Introducción	1
1.1 Propiedades del ZnS	2
1.2 Crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS	8
1.3 Objetivos de la tesis	11
2 Método Experimental	15
2.1 Fabricación de las muestras	15
2.2 Técnicas de caracterización	18
2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	19
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	20
2.2.3 Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)	23
2.2.4 Microanálisis de rayos X	25
2.2.5 Catodoluminiscencia (CL)	28
2.2.6 Corriente inducida por haz de electrones (EBIC)	33
2.2.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	35
2.2.8 Espectroscopias ópticas	38
3 Micro- y nanoestructuras de ZnS	47
3.1 Introducción	49
3.2 Caracterización morfológica y estructural	50
3.2.1 Nanohilos y nanocintas	50
3.2.2 Micro-barras	58

ÍNDICE

3.3	Espectros de raman	62
3.4	Medidas de absorción	68
3.5	Catodoluminiscencia	70
3.6	Medidas de REBIC	79
4	Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al	83
4.1	Introducción	85
4.2	Caracterización morfológica y estructural	86
4.2.1	Micro-estructuras: columnas y barras	87
4.2.2	Nanoestructuras: barras, agujas y placas	94
4.3	Medidas de raman	99
4.4	Medidas de absorción	101
4.5	Catodoluminiscencia	102
4.6	Medidas de REBIC	112
5	Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga	115
5.1	Introducción	117
5.2	Caracterización morfológica y estructural	118
5.2.1	Micro-pirámides y micro-cristales con forma de diamante	120
5.2.2	Estructuras alargadas: placas, hilos de sección triangular y lápices	126
5.3	Medidas de absorción	140
5.4	Catodoluminiscencia (CL)	142
5.5	Medidas de REBIC	156
5.6	Espectros de raman	157
6	Micro- y nanoestructuras de ZnS:In	161
6.1	Introducción	163
6.2	Caracterización morfológica y estructural	164
6.2.1	Cintas y espadas	165
6.2.2	Estructuras jerarquizadas y placas	174
6.3	Medidas de raman	181
6.4	Medidas de absorción	184
6.5	Catodoluminiscencia	185

6.6	Medidas de REBIC	192
6.7	Aplicación de las nanoplacas: sensado de gases	193
7	Guiado de luz y resonancias ópticas	199
7.1	Introducción	201
7.2	Comparación entre la catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia .	203
7.2.1	ZnS:Al	203
7.2.2	ZnS:Ga	204
7.2.3	ZnS:In	206
7.3	Guiado de luz en micro-estructuras	207
7.4	Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot	213
7.4.1	Desarrollo matemático	213
7.4.2	Resultados	215
7.5	Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery	225
7.5.1	Desarrollo matemático	225
7.5.2	Resultados	228
7.6	Comparación de los índices de refracción de los diferentes sistemas	242
8	Conclusiones	245
	Conclusions	251
	Bibliografía	257
	Complete summary	277

Resumen

En la presente memoria de tesis doctoral se muestran y discuten los principales resultados de la investigación realizada en micro- y nanoestructuras de ZnS. Este material, perteneciente a la familia de los semiconductores II-VI, presenta unas propiedades físicas interesantes, entre las que destacan su banda de energía prohibida directa en el ultravioleta (3.7 eV), su alta energía de enlace excitónica (40 meV) y su estabilidad química. Esto convierte al ZnS en un buen candidato para diversas aplicaciones optoelectrónicas.

Para crecer las micro- y nanoestructuras de ZnS se ha empleado el mecanismo de vapor-sólido (VS), que permite obtener las estructuras tanto puras como dopadas sin la presencia de un catalizador externo, evitando así la alteración de las propiedades físicas del material crecido. Las técnicas empleadas para caracterizar las estructuras están basadas principalmente en microscopías electrónicas y espectroscopia óptica, con las que se analizan las propiedades morfológicas, de composición y optoelectrónicas.

Se ha realizado un estudio completo de la morfología de las estructuras de sistemas basados en ZnS:Al,Ga,In, prestando especial atención a la influencia del dopante sobre las diferentes propiedades de interés en estos sistemas. En lo que se refiere a la morfología, en ZnS puro se obtienen principalmente nanohilos, nanocintas y micro-barras, estando las diferencias de morfología asociadas a diferentes direcciones y planos de crecimiento. La incorporación de los dopantes altera las direcciones y planos más favorables para el crecimiento del material puro, lo que da lugar a la aparición de una mayor variedad de

morfologías: pirámides, placas, lápices, hilos de sección triangular o estructuras jerarquizadas. Con estas estructuras se ha realizado un estudio de los cambios que producen dichos dopantes en la estructura de defectos y las propiedades luminiscentes del material.

Por otra parte, la luminiscencia característica del ZnS se asocia tradicionalmente a transiciones entre pares donores-aceptores, estando estos niveles creados tanto por defectos nativos del material (vacantes y/o intersticiales de Zn o S) como por los dopantes introducidos. La incorporación del dopante a la red cristalina provoca un cambio en la luminiscencia del ZnS. Mientras que el ZnS puro emite en la región azul-verde, los dopantes provocan la aparición de emisiones desde el UV al naranja, permitiendo así barrer todo el espectro visible.

Finalmente, una de las propiedades más interesantes, y pese a ello menos explotadas, es el elevado índice de refracción del ZnS, en torno a 2.4. Este valor convierte a las estructuras de ZnS en buenas candidatas para actuar como guías de luz y cavidades ópticas resonantes. En este trabajo se han estudiado los diferentes modos resonantes (tanto Fabry-Pérot como Whispering Gallery), comprobándose que las estructuras son aptas para ser usadas como cavidades resonantes, consiguiéndose en algunos casos efecto láser. Hasta donde hemos podido encontrar, es la primera vez que se han estudiado modos resonantes ópticos en ZnS dopado en la región visible.

Abstract

In the present dissertation the main results of research in micro-and nanostructures of ZnS are shown and discussed. This material belongs to the II-VI semiconductors family and it has some interesting physical properties, among which are a direct bandgap in the ultraviolet range (3.7 eV), a high exciton binding energy (40 meV) and chemical stability. This makes ZnS a good candidate for many optoelectronic applications.

Micro-and nanostructures of ZnS has been grown by a vapour-solid (VS) mechanism, which allows us to obtain both pure and doped structures without the presence of an external catalyst. This prevents the alteration of the physical properties of the obtained material. The techniques employed to characterize the morphological, compositional and optoelectronic properties of the structures are mainly based on electron microscopy and optical spectroscopy.

We performed a deep study of the micro- and nanostructures of ZnS: Al, Ga, In, based systems, paying special attention to the influence of the dopant on the different properties of interest in these systems. Regarding the morphology of pure ZnS structures, we have mainly obtained nanowires, nanobelts, and micro-rods, being the differences in morphology associated with different growth directions and planes. The incorporation of dopants changes those directions and planes which are more favourable for the growth in pure material, producing a greater variety of morphologies: pyramids, plates, pencils, wires with triangular cross section or hierarchical structures. With these structures we have made a study of the changes induced by doping in the defect structure and luminescence properties of the material.

On the other hand, characteristic luminescence in ZnS is traditionally associated with transitions between donor-acceptor pairs, being these levels created by both native defects (vacancies and/or interstitials of Zn or S) and the dopant atoms. The addition of Al, Ga or In to the crystal lattice results in a change of the luminescence of ZnS. While pure ZnS have emissions in the blue-green region, these dopants cause the appearance of emissions from the UV to orange range, allowing us to sweep the entire visible spectrum.

Finally, one of the most interesting properties of ZnS is its high refractive index, around 2.4, although it has been traditionally less exploited for applications than other properties. This value of refractive index makes ZnS structures good candidates to fabricate as light guides and resonant micro-cavities. In this work we have studied different resonant modes (both Fabry-Pérot and Whispering Gallery), determining that the doped structures are suitable for being used as resonant micro-cavities, which results in some cases in a lasing effect. To our knowledge, it is the first time that resonant modes in visible region have been studied in doped ZnS.

Capítulo 1. Introducción

Los materiales semiconductores son la base de una gran parte de la tecnología actual. Sus propiedades electrónicas y ópticas son bien conocidas y dispositivos fabricados con estos materiales se pueden encontrar en la vida diaria (diodos, transistores, LED's...). El reto para el siglo XXI es conseguir que estos dispositivos basados en semiconductores sean cada vez de menor tamaño y tengan mejor eficiencia energética. La fabricación y estudio de micro- y nanoestructuras semiconductoras resulta interesante para resolver este reto. Además del interés tecnológico, las nanoestructuras aportan a nivel científico información sobre nuevas propiedades que aparecen a dichas escalas de tamaño, asociadas a fenómenos cuánticos o al aumento de la relación superficie/volumen.

Los semiconductores de la familia II-VI (ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe etc.) han sido tradicionalmente investigados debido a sus buenas propiedades para actuar como materiales fotosensibles, foto- y electroluminiscentes o transmisores ópticos en el infrarrojo [1]. Más recientemente, en los años 80 y 90, se ha estudiado su incorporación en dispositivos optoelectrónicos. Entre sus buenas propiedades cabe destacar su banda de energía prohibida de carácter directo, su alta energía de enlace para excitones y su buena estabilidad química. Su estudio ha experimentando un gran repunte a raíz de la posibilidad de obtener estos materiales en forma de micro- y nanoestructuras, con una gran diversidad de morfologías [2, 3], en las que se mantienen las características antes mencionadas a la vez que aparecen nuevas e interesantes propiedades para una gran variedad de aplicaciones [3-6]. Hasta la fecha, la utilización masiva de los semiconductores II-VI se ha visto frenada por dos problemas fundamentales presentes en la mayor parte de estos compuestos: se degradan con relativa facilidad y presentan fenómenos de autocompensación muy eficientes [7].

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se va a realizar una breve introducción de las propiedades del ZnS y del crecimiento de micro- y nanoestructuras de este material, acabando con la presentación de los objetivos de esta tesis.

1.1. Propiedades del ZnS

El ZnS, perteneciente a la familia II-VI, fue uno de los materiales luminiscentes más importantes del siglo XX [8]. Descubierto hacia 1866 [9], el ZnS demostró ser una buena matriz para la incorporación de impurezas con el fin de modificar sus propiedades electrónicas y luminiscentes [8, 10]. En la actualidad, junto con el ZnO, de estructura y propiedades similares, se está utilizando para el crecimiento de micro- y nanoestructuras. El ZnS presenta algunas características únicas y mejores en comparación al ZnO, como una banda de energía prohibida en la región UV (en torno a los 3.8 eV) o un mejor comportamiento como material electroluminiscente. Sin embargo, el estudio de micro- y nanoestructuras en el ZnS se encuentra mucho menos desarrollado que en el ZnO, en particular si se habla del material dopado.

El ZnS presenta distintas variedades alotrópicas, siendo las más comunes la estructura zinc-blenda (α -ZnS) a temperatura ambiente y la estructura wurtzita (β -ZnS) por encima de los 1020°C. El diagrama de fases del sistema Zn-S se presenta en la figura 1.1. Un cristal de ZnS a temperatura ambiente puede tener regiones que presentan cada una de estas estructuras, al igual que regiones que sean mezcla de ambos alótropos. La estabilidad de una estructura cristalina u otra depende del grado de ionicidad del material, siendo más estable la estructura wurtzita a mayor grado de ionicidad.

La estructura zinc-blenda consiste en dos celdas cúbicas centradas en las caras (fcc) interpenetradas, que están desplazadas una con respecto a la otra 1/4 a lo largo de la diagonal del cubo (figura 1.2a). En cuanto a la estructura wurtzita, consiste en dos celdas hexagonales compactas (hcp) interpenetradas 3/8 según el eje del prisma hexagonal (figura 1.2b). En ambas estructuras, una de las subredes tiene átomos del elemento II y la otra átomos del elemento VI. De esta forma, cada átomo de un elemento está rodeado por cuatro átomos del otro en una

1.1 Propiedades del ZnS

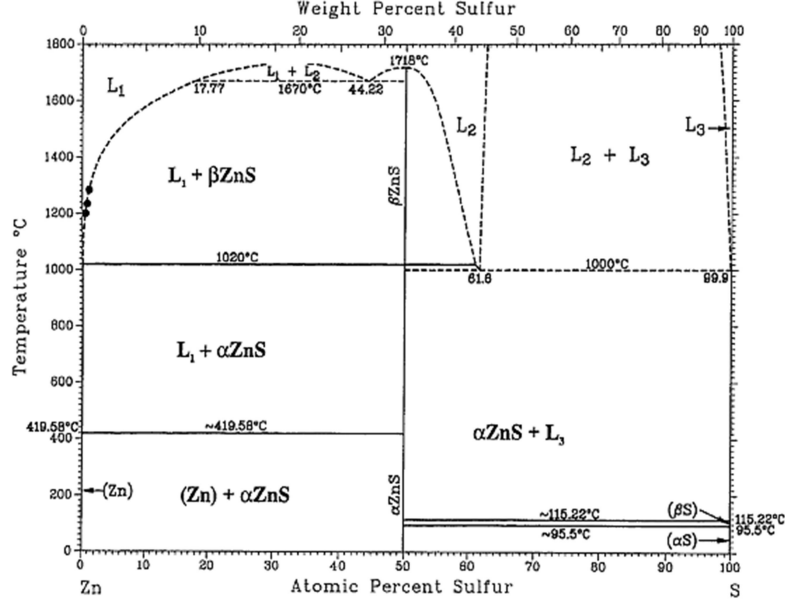


Figura 1.1: Diagrama de fases para el sistema Zn-S, tomado de [11].

configuración tetraédrica. Alternativamente, la estructura zinc-blenda se puede ver como átomos de Zn y S en coordinación tetraédrica apilados siguiendo una secuencia ABCABC (figura 1.2c), mientras que la estructura wurtzita seguiría una secuencia ABABAB (figura 1.2d).

La estructura wurtzita presenta a su vez una serie de politipos, los cuales se diferencian entre sí en la secuencia y número de planos que forman la celda unidad básica. El ZnS se presenta normalmente en el politipo 2H (figura 1.2d), aunque también pueden aparecer otros politipos como el 4H o el 6H (figura 1.2e).

Considerando las celdas unidad presentadas en la figura 1.2, se puede ver que la distribución de los iones dentro de ellas puede dar lugar a caras cristalinas en las que aparezcan sólo aniones o cationes, por tanto a superficies con carga positiva o negativa. Estas superficies, denominadas polares, influyen en gran medida la forma de crecimiento de las micro- y nanoestructuras. En la estructura wurtzita por ejemplo, algunos planos polares típicos son los de la familia $\{0001\}$ (planos basales) o $\{10\bar{1}1\}$, mientras que los planos $\{1\bar{1}00\}$ o $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ son no polares. Estos planos se representan en la figura 1.3.

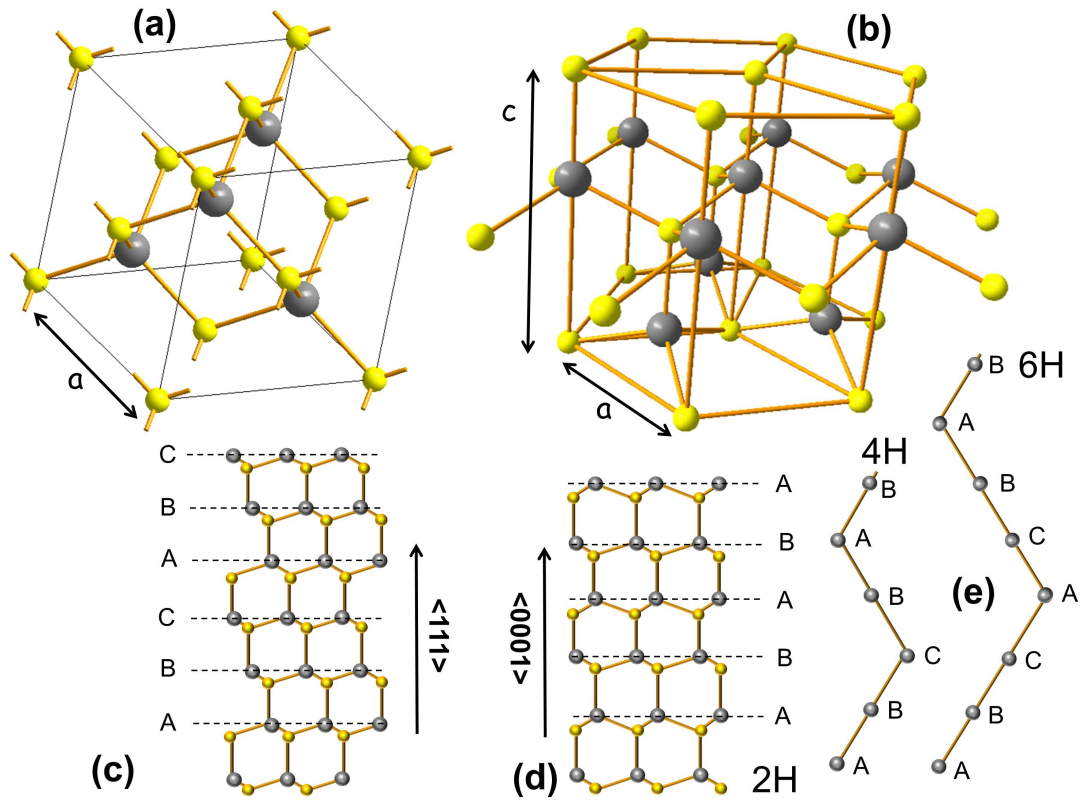


Figura 1.2: (a) Esquema de la estructura cristalina zinc-blenda (ZB). (b) Esquema de la estructura cristalina wurtzita. (c) Secuencia de apilamiento en la dirección de crecimiento $\langle 111 \rangle$ de la estructura zinc-blenda. (d) Secuencia de apilamiento en la dirección de crecimiento $\langle 0001 \rangle$ de la estructura wurtzita. (e) Secuencias de apilamiento para los politipos de la estructura hexagonal 4H y 6H.

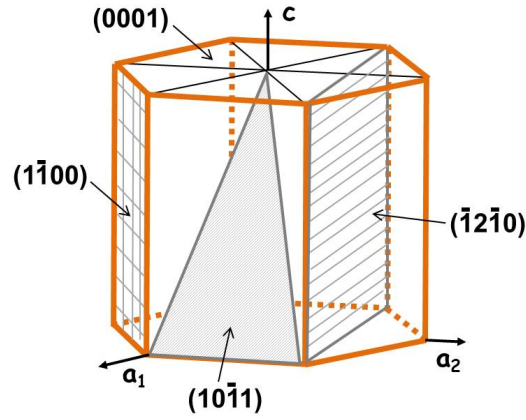


Figura 1.3: Posición de algunos planos característicos en la estructura wurtzita.

En la tabla 1.1 se recogen las propiedades básicas del ZnS, algunas de las cuales dependen de la estructura cristalina.

Propiedad	Valor	
Grado de ionicidad	0.623	
Temperatura de sublimación (Sublima antes de evaporarse)	1180 °C	
Energía enlace excitónica	40 meV	
Estructura cristalina	Zinc-blenda	Wurtzita
Parámetro de red a 300K	$a=5.41 \text{ \AA}$	$a=3.81 \text{ \AA}; c=6.23 \text{ \AA}$
E_g a 300K	3.72 eV	3.77 eV
Densidad a 300K	4.11 g/cm ³	3.98 g/cm ³
Masa efectiva del electrón (m_e^*/m_0)	0.39	0.27
Conductividad térmica a 300K	$0.27 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$0.2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Tabla 1.1: Algunas propiedades del ZnS.

Al igual que en el resto de los semiconductores, la luminiscencia del ZnS se genera por transiciones radiativas entre las bandas de conducción y valencia o entre niveles electrónicos localizados dentro de la banda de energía prohibida. Estos niveles pueden estar producidos por defectos puntuales nativos (vacantes e intersticiales de Zn o S), impurezas, defectos más extensos (dislocaciones, faltas de apilamiento, maclas), precipitados de otras fases, etc. De esta forma, el ZnS

Capítulo 1. Introducción

puede emitir desde el UV cercano (por el tamaño de su borde de banda, siendo 3.72 eV para la estructura cúbica y 3.77 eV para la fase hexagonal [3]) hasta el infrarrojo.

Como se ha indicado antes, el ZnS se ha utilizado tradicionalmente como matriz a la que se le introducen impurezas, conocidas como "activadores" para alterar la emisión luminiscente. Entre los más frecuentes se encuentran cationes monovalentes como Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , que se incorporan en posiciones de Zn^{2+} . Esto provoca que haya una carga negativa en exceso. Si no se añade ningún otro tipo de impureza, el propio material compensa el defecto de carga mediante la formación de vacantes de S (una vacante por cada dos átomos de activador X^+) o bien acomodando cationes monovalentes de forma intersticial. Otra manera de compensar este defecto de carga es la adición de un segundo tipo de impurezas, llamadas "co-activadores", que pueden ser iones de haluros (por ejemplo, el Cl^-), o bien cationes trivalentes como el Al^{3+} , Ga^{3+} o In^{3+} [10]. Con los iones de haluros, la compensación de carga se produce por la incorporación de éstos en posiciones de S^{2-} , lo que elimina el exceso de carga negativa (figura 1.4a). En el caso de los cationes trivalentes, el conjunto $\text{X}^+ + \text{Y}^{3+}$ sustituye a dos iones Zn^{2+} (figura 1.4b). La luminiscencia característica del ZnS se produce en la mayoría de estos casos por transiciones tipo donores-aceptores, estando los estados donores y aceptores creados por el co-activador y el activador, respectivamente [12]. En este contexto, se conoce como emisión auto-activada del ZnS a aquella que se produce cuando sólo se añade al material un coactivador (que introduce un estado donador), estando el estado aceptor creado por un defecto compuesto por una V_{Zn} y otro átomo de coactivador (a este defecto se le llama centro A). Otros activadores que también se emplean son cationes divalentes como el Mn^{2+} , los cuales no producen defectos de carga al incorporarse a la red del ZnS. De esta forma es posible obtener emisiones en diversas regiones del espectro visible, tal y como se puede ver en la tabla 1.2.

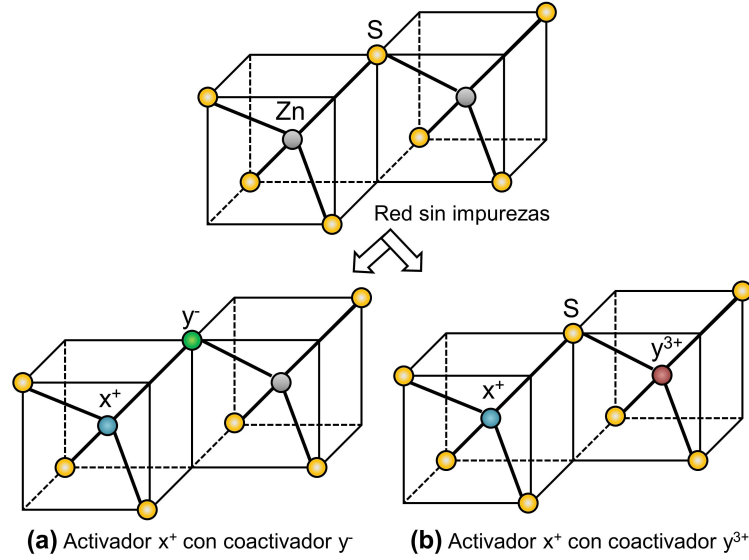


Figura 1.4: Posiciones ocupadas por el activador y el coactivador en la red del ZnS para compensar el defecto de carga: (a) en el caso de un activador X^+ y un coactivador Y^- ; (b) en el caso de un activador X^+ y un coactivador Y^{3+} .

Impureza	Color
Auto-activado (Vacantes de Zn)	Azul (480 nm) [12, 13]
Cu	verde (520 nm) [10, 12, 13]
Cu	azul (440 nm) [12, 13]
Cu	rojo (700 nm) [12, 13]
Ag	Azul (460 nm) [10, 12]
Mn	Naranja (585 nm) [10]
Fe	Rojo (660 nm) [14]

Tabla 1.2: Emisión luminiscente del ZnS cuando se le introducen diversas impurezas.

1.2. Crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS

El crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS ha despertado un gran interés en la comunidad científica en los últimos años, debido a que sus propiedades, como por ejemplo la banda de energía prohibida directa en el UV, lo convierten en un material interesante para numerosas aplicaciones. Hasta la fecha se ha estudiado el uso de nanoestructuras de ZnS como emisores de campo [15-17], dispositivos electroluminiscentes [18], foto-catalizadores [19-21], detectores de radiación UV [22-24], sensores de gases [24-28] o químicos [29, 30], nanoláseres [31, 32] o nanogeneradores [33].

La síntesis de micro- y nanoestructuras de ZnS se ha desarrollado enormemente en los últimos años. Un resumen extenso de estas micro- y nanoestructuras se puede encontrar en [3]. Para obtener estas estructuras se han empleado una gran variedad de métodos de crecimiento, entre los que se pueden citar: evaporación química en fase vapor (CVD) [34-36], epitaxia de haces moleculares (MBE) [37], deposición electroquímica [38], crecimiento asistido por microondas [39], método vapor-líquido-sólido (VLS) [40-42] o método vapor-sólido (VS) [43-45]. En particular, aquí nos referimos a dos de los métodos más utilizados para la obtención de nanoestructuras de compuestos II-VI, el VLS y el VS, ambas técnicas de síntesis a partir de una fase vapor, es decir, que el material precursor se encuentran en fase gaseosa. La principal diferencia entre ambas técnicas radica en el uso o no de un catalizador.

En el proceso VLS (figura 1.5a) [46], se emplea habitualmente un catalizador metálico (por ejemplo oro) que sirve de semilla para el crecimiento de las micro- y nanoestructuras. En este proceso, una cierta cantidad del material en fase vapor se incorpora a la gota de catalizador. La temperatura de fusión de esta mezcla es menor que la de los dos componentes por separado, alcanzándose para una cierta proporción de catalizador-material la temperatura eutéctica, es decir, la menor temperatura de fusión posible. De esta forma se consigue sintetizar estructuras a temperaturas menores que las del material original. El crecimiento de la estructura se va produciendo por la condensación del material en la interfase entre la

1.2 Crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS

gota metálica y la propia estructura. Las dimensiones transversales de ésta están determinadas en general por las dimensiones de la gota de catalizador. Al final del proceso, la gota metálica suele quedarse en la punta de la estructura, lo que puede producir contaminación de la muestra y/o alteraciones en la propiedades del material crecido.

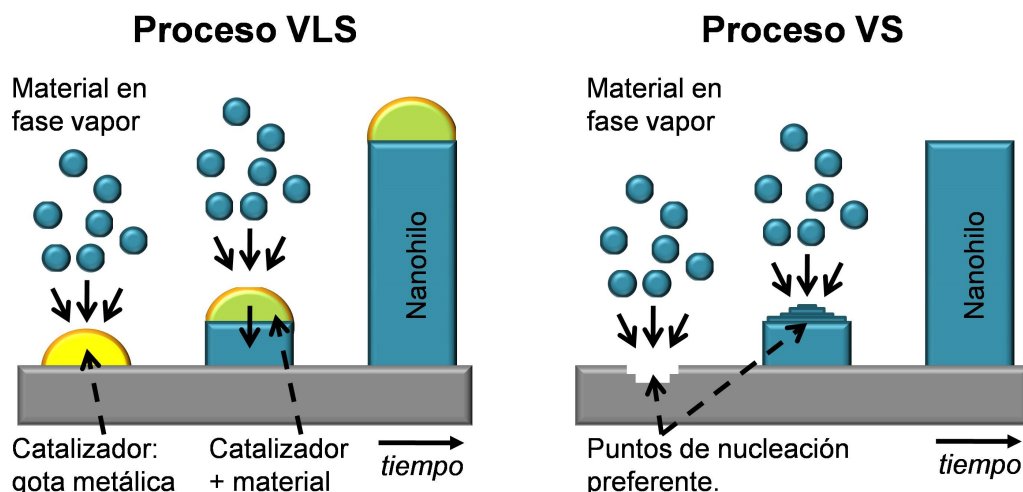


Figura 1.5: (a) Esquema del proceso VLS. (b) Esquema del proceso VS.

En el proceso VS (figura 1.5b) [46] no se emplea catalizador, con lo que la nucleación y el crecimiento de las estructuras está inducido por uno o varios factores como el crecimiento anisótropo, el crecimiento inducido por defectos o los procesos autocatalíticos. El crecimiento anisótropo se debe a que pueden existir planos y direcciones en la estructura cristalina del material en los que el crecimiento es energéticamente más favorable. Por otro lado, los defectos o zonas con defectos (por ejemplo escalones o puntos de emergencia de dislocaciones) actúan como puntos de nucleación, debido a que la energía necesaria para la incorporación de nuevo material es menor en estas regiones (figura 1.6a,b). Por último, en los procesos autocatalíticos, alguno de los elementos presentes en el material crecido se puede acumular en el frente de crecimiento actuando así como catalizador (figura 1.6c). En este trabajo se ha empleado el método VS, el cual ha demostrado ser un método eficaz y sencillo para obtener una gran variedad de estructuras en otros sistemas semiconductores, tanto de la familia II-VI, como el

Capítulo 1. Introducción

ZnO [47-49] o el CdSe [50], como de otras familias de semiconductores (Ga_2O_3 [51], In_2O_3 [52] o Bi_2O_3 [53]).

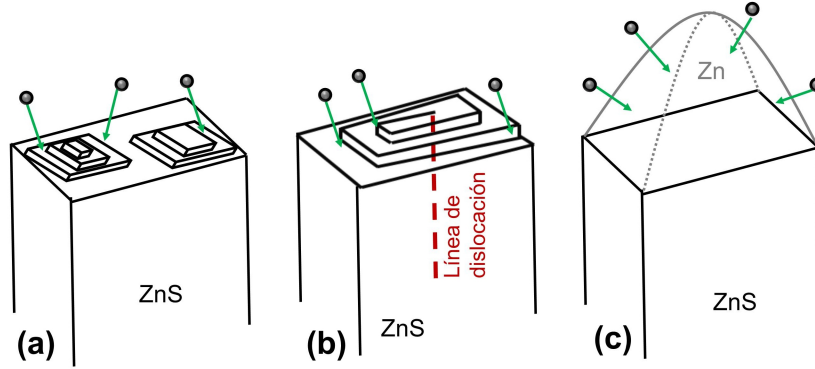


Figura 1.6: Esquema de algunos de los mecanismos de crecimiento que pueden inducir el crecimiento VS: (a) crecimiento sobre escalones; (b) crecimiento dirigido por una dislocación helicoidal; (c) crecimiento auto-catalítico.

Las estructuras de ZnS se han podido obtener en una amplia variedad de morfologías: nanohilos [38, 42, 54], nanocintas [28, 36, 55, 56], nano-barras [39, 54], nanoplacas [57, 58], nanopeines [56, 59], nanohélices o estructuras jerarquizadas [54, 60, 61]. A partir de los estudios de estas estructuras se ha determinado que el ZnS puro presenta tres direcciones de crecimiento rápidas: $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ y $\langle 0001 \rangle$ [55], las cuales se indican en la figura 1.7 para el caso de hilos y barras (figura 1.7a) y el caso de cintas y placas (figura 1.7b-d). En general, las estructuras crecen de forma que tratan de maximizar la superficie de aquellas caras con menor energía superficial, que en el caso de la estructura wurtzita son la $\{1\bar{1}00\}$ o la $\{1\bar{1}20\}$ (figura 1.7b y c). No obstante, en algunos casos las caras polares (de mayor energía superficial) pueden ser dominantes en las facetas de las estructuras (figura 1.7d) debido a la presencia de defectos planares o dopantes. Por último, sobre las caras polares con carga positiva (terminadas en iones Zn^{2+}) se produce un crecimiento mayor que sobre las caras negativas (terminadas en iones S^{2-}) debido a un fenómeno auto-catalítico inducido por el Zn [62].

A la vista de la información presentada en los párrafos anteriores, hay numerosos trabajos centrados en la síntesis las micro- y nanoestructuras de ZnS puro.

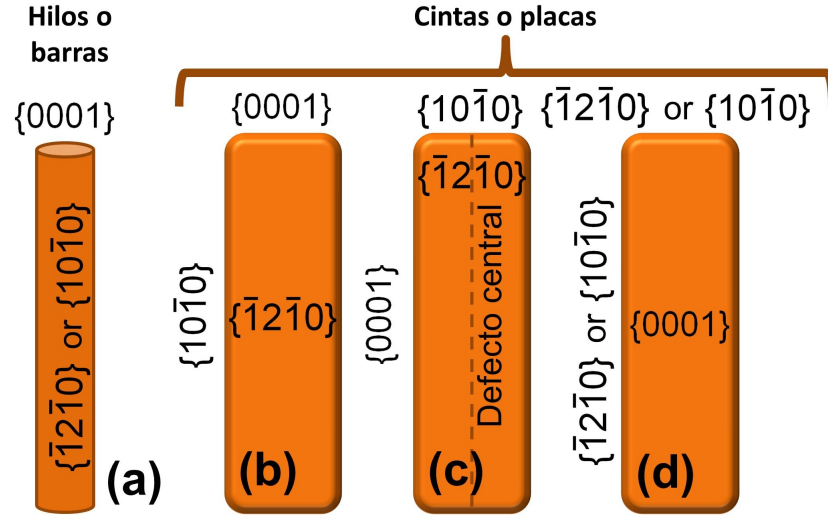


Figura 1.7: Esquema de las direcciones de crecimiento rápidas y caras típicas en las micro- y nanoestructuras de materiales con estructura wurtzita.

Sin embargo, sobre estructuras de ZnS dopado se encuentra un menor número de referencias en la literatura [3]. Los dopantes comunes son el Mn [63-66], el Cu [66-68], el Ni [69, 70] o el Eu [71, 72], que cambian las propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas de las estructuras. De los dopantes con los que se va a trabajar en el desarrollo de esta tesis la literatura es más escasa (Al [73, 74], Ga [20, 75-78], In [79]). Se analizará más en detalle el estado del arte del crecimiento de estructuras de ZnS dopadas con estos elementos en la introducción del correspondiente capítulo de esta memoria.

1.3. Objetivos de la tesis

Los objetivos principales de esta tesis son el crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS puro por un método de vapor-sólido (VS) y el estudio del efecto del dopado en sus propiedades físicas. El dopado se llevará a cabo con elementos de la columna III: Al, Ga e In. También se analizará la posibilidad de emplear las estructuras como guías de luz, como cavidades ópticas resonantes y como sensores de gases.

Capítulo 1. Introducción

Para conseguir el primer objetivo será necesario controlar el proceso de crecimiento de las micro- y nanoestructuras de ZnS puro y dopado, analizando la influencia de las condiciones de tratamiento térmico y el dopado en la morfología. El método VS permite crecer las estructuras en ausencia de un catalizador, cuya incorporación podría afectar sensiblemente a las propiedades del ZnS. Los tres dopantes empleados pertenecen a la columna III de la tabla periódica, es decir, una columna a la derecha del Zn. La elección de estos dopantes está determinada en primer lugar porque se comportan como impurezas donoras, lo que puede mejorar las propiedades de conducción del ZnS, ya que es un material con alta resistividad (puede ser superior a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). En segundo lugar, aunque estos elementos se han empleado para cambiar la luminiscencia del material masivo, se encuentran pocos estudios de emisión luminiscente en micro- y nanoestructuras dopadas con Al, Ga o In en la actualidad.

Para alcanzar el segundo objetivo se realiza la caracterización de las estructuras crecidas mediante diversas técnicas. Se han usado principalmente técnicas basadas microscopía electrónica y técnicas de espectroscopía óptica. La morfología de las estructuras se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), mientras que la composición se ha caracterizado usando microanálisis de rayos X en el SEM, difracción de rayos X y espectroscopía raman. Las propiedades ópticas se han estudiado tanto a partir de la emisión de luz por parte del material (catodoluminiscencia y fotoluminiscencia) como a partir de la absorción.

Finalmente, el último objetivo de esta tesis es comprobar la utilidad de las micro- y nanoestructuras en diversas aplicaciones: sensado de gases, guiado de luz y micro-resonadores ópticos.

La presentación de los resultados y su análisis en esta memoria, así como las conclusiones extraídas del trabajo, se han organizado en 8 capítulos, descritos a continuación.

En el presente capítulo se han introducido las propiedades del ZnS y se ha presentado una visión general del crecimiento de micro- y nanoestructuras de este material que se ha realizado hasta la fecha. En la última parte se han incluido los objetivos de la tesis.

En el segundo capítulo se explican los parámetros de los tratamientos térmicos realizados para obtener las diferentes estructuras de ZnS por el método VS. A continuación se describen las diferentes técnicas de microscopía electrónica y de espectroscopia óptica que se emplean para caracterizar las propiedades de las estructuras.

Los capítulos 3 a 7 recogen los principales resultados experimentales de este trabajo junto a su análisis. El primero de ellos (capítulo 3) se centra en el estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las micro- y nanoestructuras de ZnS puro, empleando las técnicas experimentales presentadas en el capítulo 2 de la memoria.

Avanzando en el desarrollo de la memoria, en los capítulos 4, 5 y 6 se presentan los resultados del material dopado. Siguiendo el mismo esquema que para las estructuras puras, en estos tres capítulos se recoge la caracterización morfológica, estructural y óptica de las estructuras de ZnS dopado con Al, Ga y In, respectivamente. De las técnicas experimentales expuestas en el capítulo 2, se describirán los resultados de aquellas que aporten una información más relevante y adecuada para estudiar cada tipo de estructura crecida. El capítulo 6 se completa con los estudios de sensado de gases realizados en nanoestructuras de ZnS:In.

En el último capítulo de resultados, el séptimo, se recoge el análisis del comportamiento de las estructuras dopadas como guías de luz y como cavidades resonantes tipo "Fabry-Pérot" y "Whispering Gallery", incluyendo una comparativa entre los resultados obtenidos en las diferentes estructuras.

Para finalizar esta memoria, en el capítulo 8 se exponen las principales conclusiones que se han extraído a partir del análisis de los resultados experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo de investigación.

Capítulo 2. Método Experimental

2.1. Fabricación de las muestras

Como se ha indicado en el capítulo de la introducción, el método empleado para crecer las micro- y nanoestructuras de ZnS se conoce como crecimiento vapor-sólido (VS) [46]. En este método se somete al material a un tratamiento térmico que produce la evaporación del material. El material en fase vapor se transporta, gracias a un flujo de gas, hacia zonas de menor temperatura, donde se deposita formando las estructuras. En este método no se emplea ningún tipo de catalizador, lo que evita posibles problemas derivados de la presencia de otros compuestos.

El material de partida consiste en polvos comerciales de ZnS (99,99 % de pureza) mezclados, en el caso del material dopado, con los correspondientes sulfuros del dopante (Al_2S_3 , Ga_2S_3 , In_2S_3 , con purezas 99+ %, 99,99 % y 99,9 % respectivamente). Para homogeneizar la muestra, se introduce la mezcla en un molino centrífugo Retsch S100 de bolas de ágata durante 5 horas. Posteriormente el material se compacta en forma de pastilla, bajo una carga compresiva de 1T en una prensa hidráulica. La pastilla presenta unas dimensiones de 7 mm de diámetro y de unos 2 mm de espesor y se emplea como fuente de material para formar las estructuras de ZnS.

Los tratamientos térmicos se han realizado en un horno tubular horizontal al que se acopla una bomba rotatoria que permite hacer un vacío del orden de 10^{-2} mbar dentro de la cámara. El tubo que se coloca en el horno está fabricado con alúmina. El material precursor se coloca en el centro del horno, posición en la que la temperatura es máxima y la evaporación del material es más eficiente. Una vez alcanzado el vacío necesario para evitar que el ZnS se oxide, se introduce un flujo

Capítulo 2. Método Experimental

de N_2 de alta pureza a un ritmo constante para mantener en la cámara del horno una sobrepresión de 900 mbar de N_2 . Esto se hace porque, para que el crecimiento de micro- y nanoestructuras por el método VS sea eficiente, es necesario que exista una atmósfera sobresaturada del material dentro de la cámara del horno, a la vez que la bomba rotatoria sigue trabajando. Para alcanzar la sobrepresión se incorporan una serie de válvulas de aguja en el sistema, con las que se consigue una fuga controlada desde la cámara del horno hacia la bomba rotatoria, elevando así la presión en dicha cámara. De esta forma, es posible controlar y estabilizar la presión durante varias horas. Un esquema detallado del horno se puede ver en la figura 2.1.

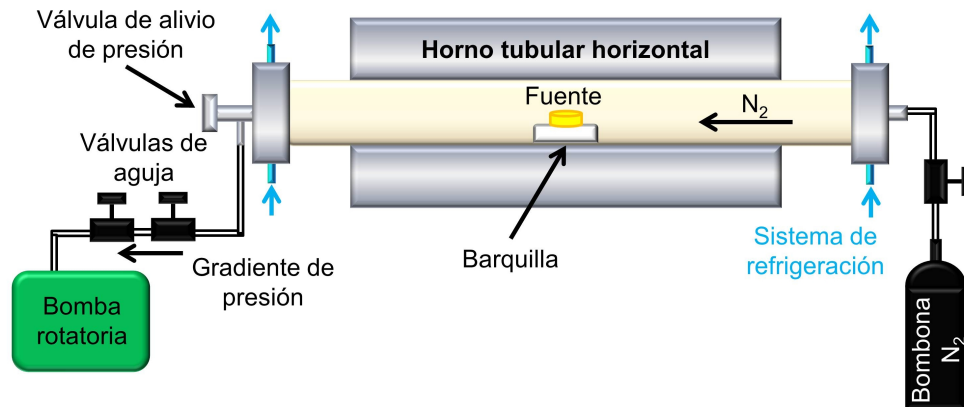


Figura 2.1: Dibujo esquemático del horno en el que se realizan los tratamientos térmicos para obtener las micro- y nanoestructuras de ZnS.

En general, durante el tratamiento térmico, el material evaporado se transporta gracias al flujo de gas introducido hacia zonas más frías del horno, en las que se deposita formando las estructuras de ZnS. Esto hace que sea necesario medir con un termopar el gradiente de temperatura a lo largo de la longitud del tubo. Este gradiente se presenta en la figura 2.2 en función de la distancia al centro del horno para diversas temperaturas.

Se han realizado diversos tratamientos para determinar las condiciones óptimas de crecimiento de las micro- y nanoestructuras de ZnS. Los parámetros empleados para crecer las estructuras puras y dopadas se recogen en la tabla 2.1. Para el ZnS puro y el ZnS dopado con Ga se han podido obtener diferentes estruc-

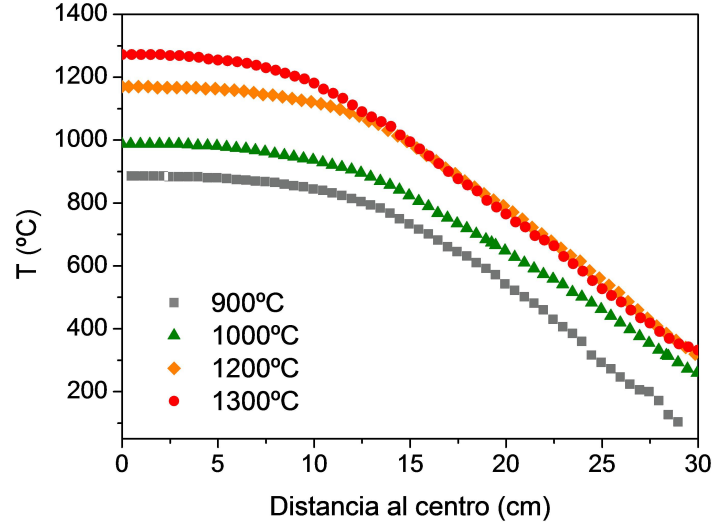


Figura 2.2: Gradiente de temperatura a lo largo de la longitud del tubo del horno.

turas cambiando algunos de los parámetros de los tratamientos. Como se puede ver en dicha tabla, hay tratamientos que se han realizado con un solo escalón de temperatura (ZnS puro y dopado con Al y Ga), mientras que en otros casos ha resultado más eficiente realizar dos escalones de temperatura (ZnS puro y dopado con In). Un esquema de estos dos tipos de tratamientos se recoge en la figura 2.3. Otra diferencia entre los distintos dopantes es el sustrato sobre el que obtienen las estructuras. En la mayoría de los tratamientos las estructuras crecen sobre el tubo de alúmina (la diferencia de parámetro de red entre la alúmina y el ZnS hexagonal es del orden del 3%), salvo en el caso del ZnS:Al y en algunos tratamientos del ZnS:Ga, en los cuales las estructuras se obtienen en la pastilla colocada en el centro del horno. En varias ocasiones, se ha observado crecimiento de estructuras a ambos lados de la muestra fuente, es decir, en la zona entre la entrada de flujo y la muestra fuente y en la zona entre la muestra fuente y la salida hacia la bomba rotatoria, sobre el tubo de alúmina. Las temperaturas a las que se depositan las estructuras en la primera zona son en general mayores que en la segunda zona, aunque las morfologías obtenidas a ambos lados son similares. Esto, unido a que en la primera zona se encuentra una mayor densidad de estructuras y que las propiedades luminescentes observadas en éstas son mejores,

Capítulo 2. Método Experimental

Material de partida	% wt. de sulfuro precursor	% at. de elemento dopante	T (°C)	t (h)
ZnS puro	-	-	1000 1000 - 1200	15 15 - 2
ZnS+Al ₂ S ₃	3, 5 y 10	1.9, 3.1 y 6.1	1200	2
ZnS+Ga ₂ S ₃	5, 10 y 15	2.1, 4.1 y 6.2	1200 1300	2 2
ZnS+In ₂ S ₃	5, 10 y 15	1.5, 3.1 y 4.7	1000 -1200	15 -2

Tabla 2.1: Parámetros de los tratamientos térmicos para obtener las estructuras de ZnS puras y dopadas.

hace que nuestro estudio se centre en las estructuras crecidas en esta zona.

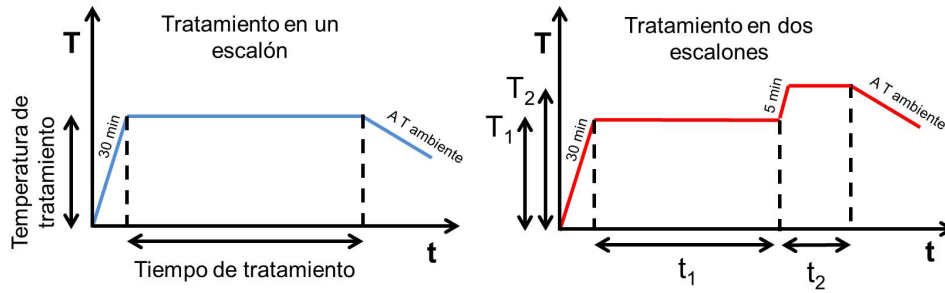


Figura 2.3: Esquema de los tratamientos con un escalón y dos escalones

2.2. Técnicas de caracterización

La mayoría de las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras se basan en los diferentes modos de trabajo de un microscopio electrónico de barrido (SEM). En particular, la emisión de electrones secundarios y retrodispersados, rayos X y fotones por parte de la muestra, para realizar imágenes de electrones secundarios (SE) y medidas de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), catodoluminiscencia (CL) y microanálisis de rayos X (EDX), respectivamente. El haz de electrones es a su vez capaz de inducir una corriente en la muestra que nos permite realizar medidas de REBIC. Por otro lado, se ha empleado un microscopio óptico confocal para realizar medidas de espectroscopia raman y de

fotoluminiscencia (PL). Para completar la caracterización, se han realizado medidas de difracción de rayos-X y de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Con todas estas técnicas se puede obtener una caracterización estructural, morfológica y óptica bastante completa de las muestras de ZnS. En las próximas secciones se explicará con un poco más de detalle cada una de ellas.

2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Una primera caracterización estructural del material se puede conseguir realizando medidas de difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-ray diffraction*). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una sustancia cristalina, se obteniéndose una serie de máximos de difracción en las direcciones marcadas por la ley de Bragg (figura 2.4a):

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes; d_{hkl} la distancia entre los planos de la red cristalina de índices de Miller (h, k, l) que dan lugar al máximo de difracción; y 2θ el ángulo formado entre las direcciones de incidencia y difracción del haz de rayos X. Debido a que el diagrama de difracción es característico de cada material, con esta técnica se pueden determinar las fases presentes en la muestra además de su calidad cristalina.

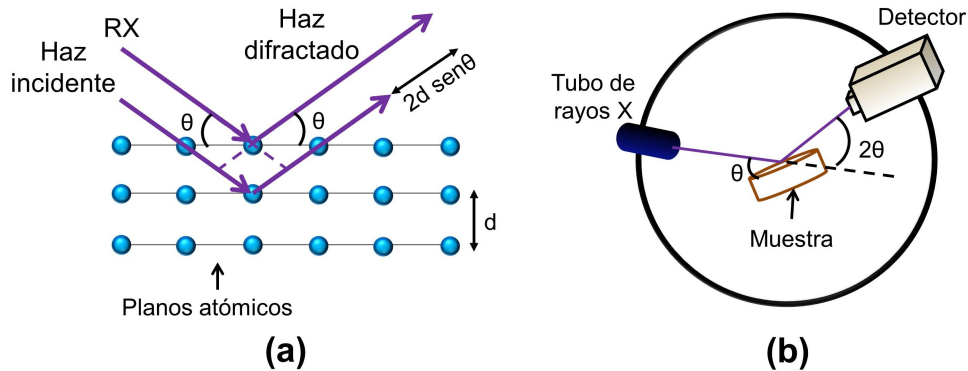


Figura 2.4: (a) Representación esquemática de la ley de Bragg. (b) Esquema del sistema para medir difracción de rayos X en el modo θ - 2θ .

Capítulo 2. Método Experimental

Para realizar el estudio de difracción de rayos X se ha empleado un difractómetro Philips X'Pert PRO-MRD, que usa la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$). Se han realizado medidas tanto en incidencia normal (modo θ - 2θ) como en incidencia rasante. En el modo de incidencia normal la muestra gira para variar el ángulo de incidencia θ , y el detector gira de forma sincronizada un ángulo 2θ para recoger el haz difractado (figura 2.4b). En este modo se obtiene información de un volumen amplio dentro de la muestra. En cambio, en el modo de incidencia rasante se fija el ángulo de incidencia a un valor cercano a cero, y se rota la muestra para obtener los distintos valores de θ . De esta forma se consigue que la señal provenga básicamente de la superficie de la muestra.

Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo en el C.A.I de difracción de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *scanning electron microscopy*) emplea un haz de electrones como sonda para obtener información de las muestras [80, 81]. Un esquema típico de un SEM se puede ver en la figura 2.5.

En primer lugar un cañón genera un haz de electrones, los cuales son acelerados con un potencial entre 0.1 y 30 kV. Existen dos tipos de cañones de electrones: los que se basan en la emisión de efecto campo y los que se basan en el efecto termoiónico. Este último fenómeno es el que utilizan los microscopios con los que se han realizado las medidas de esta tesis (en concreto tienen un filamento de tungsteno). El haz de electrones pasa posteriormente por la columna del microscopio, donde se encuentra una serie de lentes electromagnéticas y aperturas que concentran en diámetro y energías el haz. Por último, los electrones atraviesan una apertura de diámetro variable (entre 50 y 500 micras). De esta forma se consigue focalizar el haz sobre la superficie de la muestra con la mayor intensidad posible.

El haz de electrones barre la muestra punto a punto, generando entonces diferentes señales (figura 2.6): electrones, fotones, rayos X, corriente eléctrica... La profundidad a la que penetra el haz dentro de la muestra viene dada por la expresión de Kanaya y Okayama (ecuación 2.2, [82]), y depende principalmente de

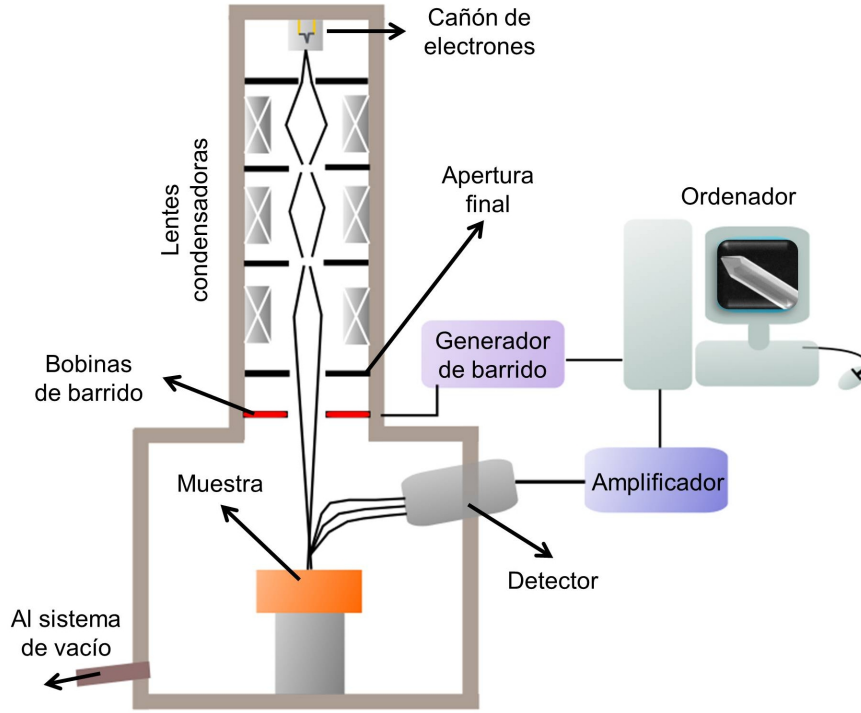


Figura 2.5: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

la energía del haz (E_0 , en keV) y del número atómico (Z), másico (A) y densidad (ρ , en g/cm³) del material estudiado. La información puede provenir entonces de todo el volumen de interacción marcado en la figura 2.6, y la forma de este volumen va a depender del número atómico Z de la muestra, teniendo forma prácticamente esférica para Z bajos y forma de pera para los Z más altos. La intensidad de la señal de interés en cada punto se recoge con un detector adecuado (que transforma la señal origen en eléctrica) y se lleva a un ordenador para su procesado.

$$R = \frac{0,0276 \cdot A \cdot E_0^{5/3}}{\rho \cdot Z^{8/9}} \cdot \frac{(1 + 0,978 \cdot 10^{-3} \cdot E_0)^{5/3}}{(1 + 1,957 \cdot 10^{-3} \cdot E_0)^{4/3}} (\mu m) \quad (2.2)$$

La señal estándar con la que se trabaja en los SEM son los electrones secundarios, es decir, electrones de baja energía generados en la muestra por el haz (**modo emisor**). Los electrones secundarios aportan información sobre la morfología de la superficie de la muestra. En general, la resolución las imágenes va a

Capítulo 2. Método Experimental

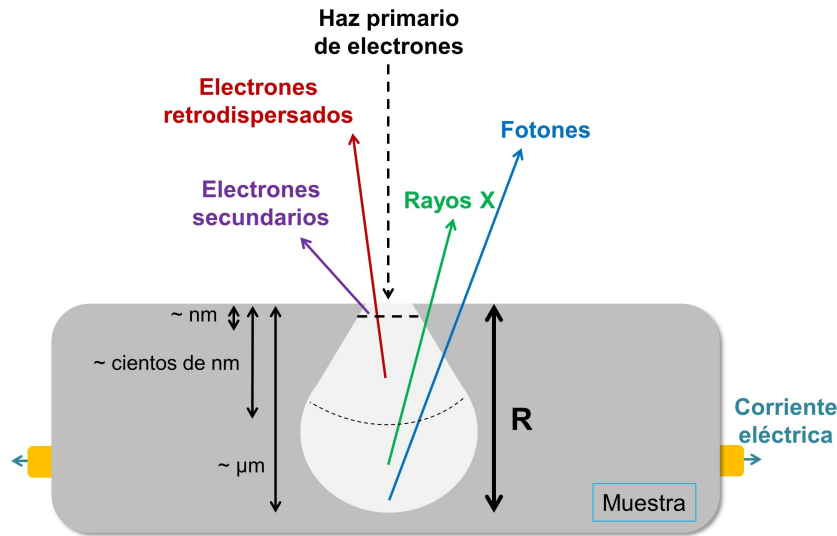


Figura 2.6: Volumen de interacción y algunas de las señales producidas al interaccionar el haz de electrones con la muestra, junto con la profundidad aproximada a la que se genera cada una de ellas.

dependen del diámetro del haz incidente, del tipo de muestra y del volumen de interacción dentro de ésta (los electrones secundarios provienen de una capa de pocos nm cerca de la superficie), pudiendo alcanzarse resoluciones unos pocos nm. Para formar la imagen, los electrones secundarios se recogen en un centelleador, el cual produce fotones que a su vez llegan a un fotomultiplicador, el cual convierte la señal óptica en eléctrica. Esta señal eléctrica se sincroniza con el sistema de barrido del microscopio, lo que permite representar una imagen en escala de grises proporcional a la señal recogida en cada punto.

Las otras señales que se indican en la figura 2.6 se describirán más en detalle en los siguientes apartados. Sólo indican aquí que, como se puede ver en la figura, las diferentes señales provienen de profundidades diferentes dentro del material, dependiendo de la energía y capacidad de interacción con la muestra de las señales resultantes, lo que afecta a la información que se puede obtener y a la resolución. Considerando valores de energía de los electrones en el haz primario estándares (15- 25 keV), los electrones del haz incidente que son retrodispersados suelen proceder de una capa de unos cientos de nm por debajo de la superficie de la muestra. Por su parte, la información aportada por rayos X y fotones de otras

energías proviene de mayores profundidades, del orden de unas pocas micras. Por último, la información obtenida de la corriente de portadores de carga que produce el haz incidente también procede de varias micras por debajo de la superficie de la muestra.

Los microscopios electrónicos empleados durante el desarrollo de esta tesis son un Hitachi S2500, un Leica 440 Stereoscan y un Fei Inspect, del Grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos (FINE) de Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.3. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

De acuerdo con la figura 2.6, en un SEM, los electrones retrodispersados son aquellos electrones del haz incidente que han sido dispersados elásticamente al interaccionar con los átomos de la muestra. La difracción de electrones retrodispersados (EBSD, del inglés *Electron Back-Scatter Diffraction*) aporta información sobre la orientación cristalina y la textura de la muestra. También puede emplearse para determinar las distintas fases presentes en un cristal y su estructura cristalina [83-85]. Es una técnica de uso convencional en metalurgia o en mineralogía, aunque en los últimos años se está implementando su uso para determinar orientaciones cristalinas en micro- y nanoestructuras de diferentes materiales [86, 87].

De todos los electrones retrodispersados por la muestra, son difractados por los planos cristalográficos aquellos que cumplen la ley de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$), dando lugar a conos de difracción (conos de Kossel). El eje de estos conos está orientado según la dirección normal al plano cristalino que lo genera. La proyección de estos conos sobre un plano produce una serie de bandas, conocidas como bandas o líneas de Kikuchi, cada una de las cuales se asocia con una familia de planos. De esta forma, intersecciones y ángulos entre bandas se corresponden con intersecciones y ángulos entre planos, siendo la anchura de la banda proporcional a la distancia interplanar. Además, los patrones contienen información sobre la simetría cristalina de la zona de estudio de la muestra.

El esquema del montaje experimental para obtener patrones de EBSD se presenta en la figura 2.7. Las medidas de EBSD se realizan con la muestra inclinada

Capítulo 2. Método Experimental

en torno a 70° sobre la horizontal. Esta es la configuración óptima para reducir tanto la distancia recorrida por los electrones como la fracción de ellos que es absorbida por la muestra. Los patrones de Kikuchi se adquieren sobre una pantalla fosforescente, junto a la cual se suelen colocar detectores de electrones retrodispersados para tomar una imagen de la muestra.

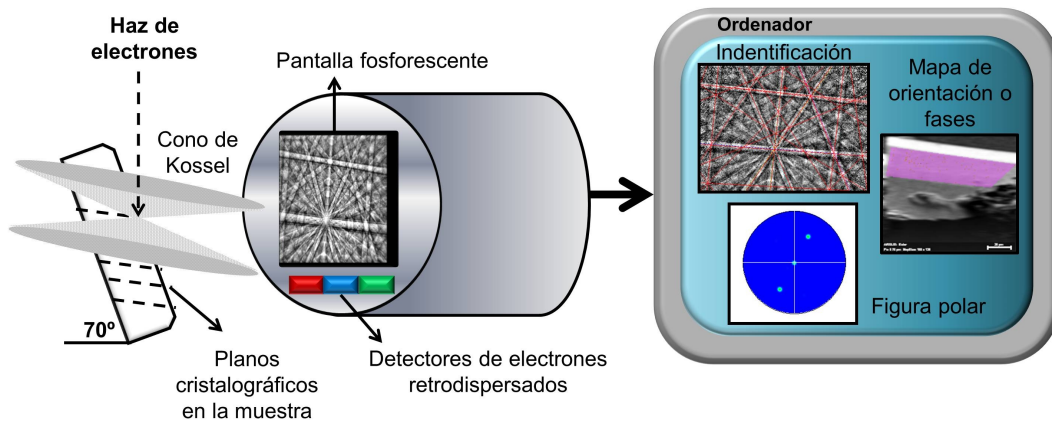


Figura 2.7: Esquema del montaje experimental para la realización de medidas de EBSD.

Los patrones de Kikuchi obtenidos se envían a un ordenador, en el que un programa informático identifica las distintas bandas presentes. Para ello utiliza la transformada de Hough [88], mediante la cual se pasa a un espacio en el que las bandas pasan a ser puntos. Gracias a esta transformación, el programa es capaz de comparar los patrones experimentales con patrones teóricos de la base de datos del propio programa. De esta forma, es posible asociar a cada punto estudiado de la muestra una orientación cristalina de una fase concreta, con lo que repitiendo este proceso en varios puntos se consigue un mapa que informa sobre la textura o las fases presentes (del que se muestra un ejemplo en la figura 2.7). La resolución que se puede alcanzar con esta técnica es de decenas de nm.

Una vez conocida la orientación cristalina de un punto de la muestra, el programa es capaz de representar los resultados obtenidos de diversas formas. En este trabajo se van a utilizar principalmente los diagramas o figuras de polos. Una figura de polos es una proyección estereográfica que presenta la distribución

de polos, es decir, de las normales a los planos cristalográficos, empleando como ejes de referencia los ejes de la propia muestra (figura 2.8). Una distribución uniforme de polos sobre toda la proyección indica una textura aleatoria, mientras que cuando aparece una textura preferencial los polos se concentran en torno a ciertas orientaciones. En general, las caras de las micro- y nanoestructuras presentan una orientación preferencial, de forma que de los diagramas de polos se va a extraer dicha orientación, ya que el centro de del diagrama corresponde a la dirección normal a la superficie de la muestra bajo estudio. La determinación de la orientación de la cara de una micro- o nanoestructura se consigue entonces determinando la posición de los polos correspondientes a diferentes familias de planos en el diagrama polar, hasta encontrar aquella que presente un polo en el centro del diagrama, indicando que la normal del plano cristalográfico coincide con la normal a la superficie de la cara estudiada.

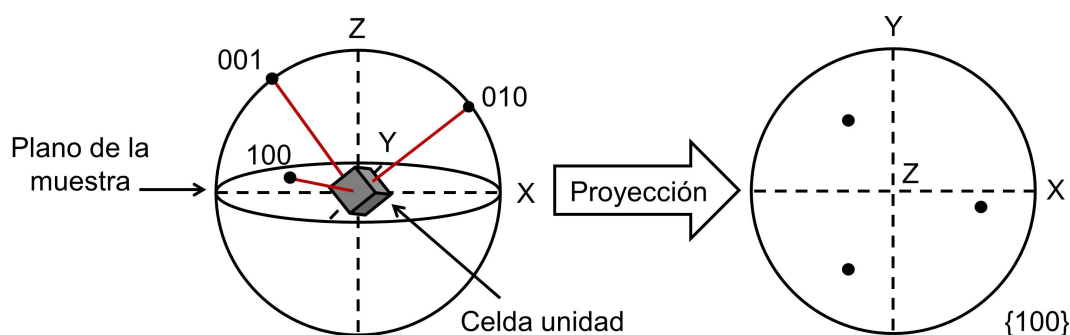


Figura 2.8: Obtención de la figura de polos a partir de las proyecciones sobre el plano de la muestra (XY) del corte de las normales a los planos cristalográficos (polos) con una esfera. La celda unidad representada pertenece al sistema cúbico por simplicidad.

2.2.4. Microanálisis de rayos X

Como se indica en la figura 2.6, la interacción del haz de electrones en un SEM con los átomos de una muestra también provoca la generación de rayos X. Estos rayos X se pueden emplear para identificar los elementos presentes y establecer su concentración, lo que se conoce como microanálisis de rayos X [80,

Capítulo 2. Método Experimental

81]. La información que llevan los rayos X va a proceder de unas pocas micras por debajo de la superficie de la muestra, como se puede ver en la figura 2.6.

En primer lugar se va a describir cómo se generan los rayos X dentro de la muestra. Un haz electrónico, con una energía superior a la crítica de ionización para los átomos de la muestra que se quiere estudiar, es capaz de arrancar electrones de capas internas atómicas (figura 2.9a). Cuando otro electrón de capas superiores ocupa el hueco libre en una capa inferior emite la diferencia de energía en forma de radiación electrónica (rayos X) o bien se emplea en emitir electrones de orbitales exteriores (electrones Auger). La intensidad de los rayos X emitidos se puede representar en función de su longitud de onda (WDS, del inglés Wavelength Dispersive Spectroscopy) o en función de su energía (EDX o EDS, del inglés Energy Dispersive Spectroscopy). En el primer caso se obtiene mayor resolución y sensibilidad, incluso con elementos ligeros, mientras que la segunda forma de medida es más rápida y simple. Las medidas de microanálisis de rayos X realizadas en esta tesis son de dispersión en energías.

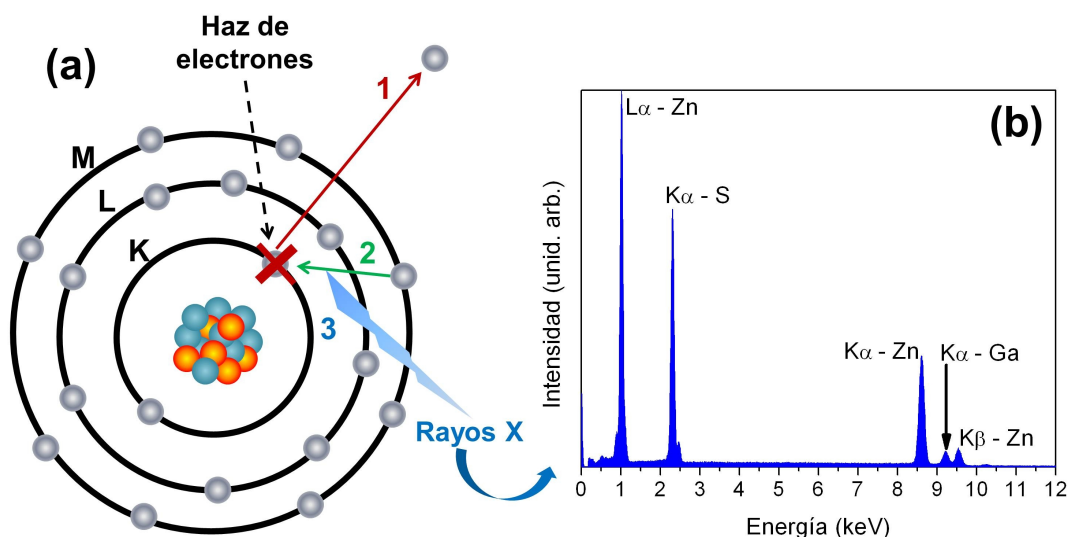


Figura 2.9: (a) Generación de rayos X en un átomo al ser bombardeado por un haz de electrones acelerados. (b) Espectro típico de EDX para una muestra de ZnS dopado con Ga, en la que se marcan las líneas características del Zn, del S y del dopante.

2.2 Técnicas de caracterización

El espectro de rayos X está compuesto por una serie de picos o líneas, característicos de los distintos elementos, como se indica en la figura 2.9b superpuestos a un fondo continuo de menor intensidad (rayos X de frenado). La nomenclatura empleada para designar las distintas líneas emplea la letra de la capa inicialmente ionizada (K, L, M, etc.) para indicar las diferentes series, seguida de una letra griega (α , β , γ , etc.) para designar líneas de similar longitud de onda, y un número en subíndice para expresar la intensidad relativa de las líneas de la misma serie. Un ejemplo de esta notación se presenta en la figura 2.10, con transiciones entre la capa K y la L.

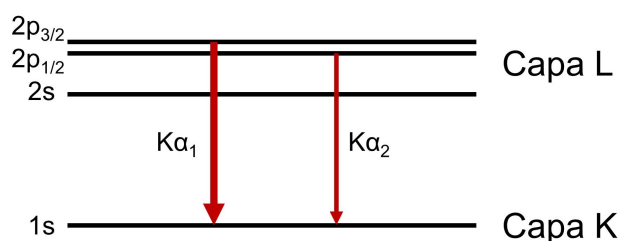


Figura 2.10: Notación empleada para nombrar los picos de rayos X procedentes de dos transiciones entre la capa L y la capa K.

La resolución en energía depende del tipo de detector con el que se trabaje y en nuestro caso se encuentra en torno a los 123 meV. Por último, la sensibilidad de la técnica a la presencia de un determinado elemento va a depender de la radiación Bremsstrahlung o de fondo, que es la radiación producida cuando los electrones se frenan al interaccionar con los núcleos de los átomos. En general la cantidad mínima detectable de un elemento oscila entre el 0.5 y el 1 % atómico, dependiendo del peso atómico del elemento (se obtiene mayor sensibilidad conforme el elemento es más pesado).

En las medidas realizadas para este trabajo, se ha utilizado un sistema Bruker AXS Quantax incorporado al SEM Leica Stereoscan, que permite no sólo la obtención de los espectros sino también la realización de mapas de composición, gracias al software incorporado para controlar el detector Bruker. La resolución espacial de esta técnica va a depender del diámetro del haz incidente y del volumen de interacción dentro de la muestra. Típicamente está en torno a la μm .

2.2.5. Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia (CL) es la emisión de luz por parte de una muestra cuando es bombardeada con electrones acelerados. Como se indicó anteriormente (figura 2.6), los fotones son una de las señales que se pueden recoger en un SEM. La emisión de luz se produce cuando el haz genera miles de pares electrón-hueco en la muestra semiconductora que, al recombinarse radiativamente, provoca la emisión fotones [89, 90]. Un esquema de los principales modos en los que se pueden producir las transiciones radiativas se recoge en la figura 2.11. El mecanismo radiativo puede ser intrínseco, cuando la transición es banda a banda (1), o puede ser extrínseco, a través de niveles de energía introducidos por defectos (nativos o impurezas) en la banda de energía prohibida (2-6).

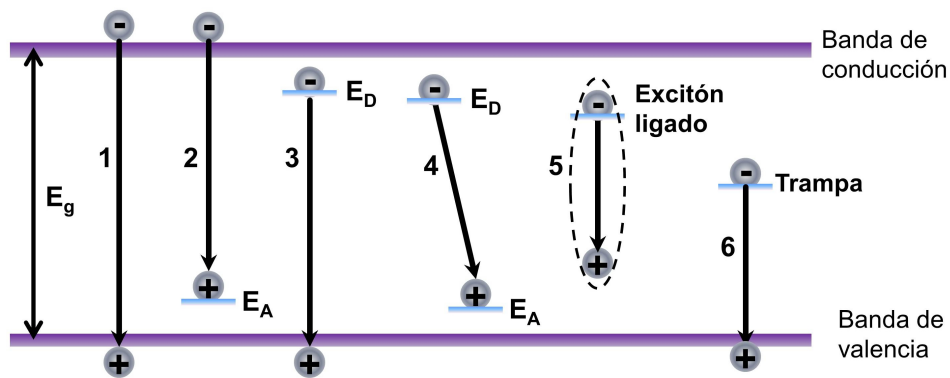


Figura 2.11: Esquema de los principales procesos de recombinación radiativa en un semiconductor con banda de energía prohibida E_g . (1) Transición banda - banda. (2) Transición banda de conducción - nivel aceptor. (3) Transición nivel donador - banda de valencia. (4) Transición nivel donador - nivel aceptor. (5) Recombinación de un excitón ligado. (6) Transición de un nivel profundo o trampa a banda de valencia.

Además de la energía de las distintas emisiones, hay otras características de la señal de CL que también son de interés. Cuando una muestra se bombardea con un haz de electrones se modifica su número y distribución de portadores de carga, llenándose niveles energéticos que antes se encontraban vacíos. Una vez cesa la excitación, el material vuelve a un estado de equilibrio por la relajación, captura o recombinación de estos portadores. Cada centro de recombinación tendrá un

tiempo de vida diferente y característico para volver al equilibrio. Por ejemplo, la desexcitación banda-banda presenta tiempos de vida del orden de los ns. En cambio, las emisiones asociadas a pares donador-aceptor pueden tener tiempos de vida en un rango más amplio, desde los ns a los ms, siendo menores cuanto mayor es la energía de enlace (pares más cercanos) [91]. Además, los niveles más profundos en la banda de energía prohibida presentan tiempos de vida más largos que los niveles menos profundos. Por tanto, atendiendo al orden de magnitud de estos tiempos de vida, se puede extraer información acerca de la naturaleza del centro de recombinación responsable de la banda de emisión. El modelo cinético para la desexcitación de la emisión luminescente sigue un comportamiento de tipo exponencial:

$$I_{CL} \propto \sum_i \exp(-t/\tau_{CL,i}) \quad (2.3)$$

Por otro lado, la intensidad de las emisiones puede variar con la temperatura. En general, la eficiencia de un centro luminiscente se reduce al aumentar la temperatura. Para poder comprender este proceso se suele emplear el modelo de la coordenada configuracional [10]. En este modelo se representa en el eje de ordenadas la energía total del sistema para los estados fundamental y excitado del centro luminiscente, mientras que en el eje de abscisas se representa una "coordenada configuracional", la cual especifica la configuración de los iones en torno al centro (figura 2.12). El estado de equilibrio del centro es el punto A. Si este centro absorbe luz, pasa al estado excitado B. Cuando el centro alcanza dicho estado, los iones del sistema se ajustan para alcanzar un nuevo estado de equilibrio en C. Posteriormente el centro puede volver al estado fundamental en D emitiendo luz (que es lo que se mide en los espectros de luminiscencia). La diferencia de energía entre los puntos B y C y entre D y A se dispersa en forma de vibraciones de la red. Este modelo explica entonces la diferencia en energía que suele existir entre las bandas de absorción y emisión. Por otro lado, también se puede ver que si al sistema se le aporta suficiente energía térmica para que el centro pase del punto C al punto E, se puede producir la transición al estado fundamental sin emisión fotones. Es decir, se produce un bloqueo térmico de la emisión luminescente. La evolución de la intensidad de emisión sigue la siguiente expresión:

Capítulo 2. Método Experimental

$$I_{CL} = I_0 / (1 + A * \exp(-E_a/kT)) \quad (2.4)$$

Siendo A una constante y E_a la energía de activación, es decir, la energía necesaria para que el centro sea capaz de desexcitarse por medios no radiativos. Esta energía de activación se puede determinar entonces midiendo el cambio de la intensidad luminescente con la temperatura de medida.

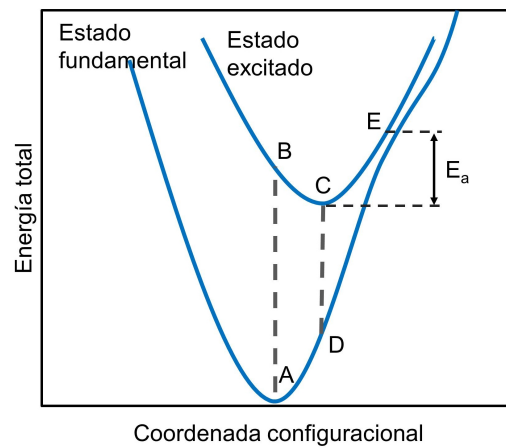


Figura 2.12: Esquema de curvas en un modelo de coordenada configuracional. Los estados fundamental y excitado son diferentes estados electrónicos del centro luminescente.

La resolución espacial de esta técnica va a depender de diversos parámetros: del diámetro del haz sobre la muestra, del volumen de generación y de la longitud de difusión de los portadores. Como en el caso de la técnica de EDX, la resolución espacial se encuentra en torno a la μm . Con la señal de CL se han realizado tres tipos de medidas: espectros, CL resuelta en el tiempo e imágenes.

Espectros de CL

Los espectros de CL aportan información sobre los niveles de defectos localizados en la banda prohibida del semiconductor que estén asociados a transiciones radiativas, así como de la energía de dicha banda prohibida. Para realizar espectros de CL se recoge la emisión luminescente y se separa en sus componentes en

2.2 Técnicas de caracterización

longitudes de onda. Se han obtenido tanto a temperatura ambiente como a una temperatura próxima a la del nitrógeno líquido (en torno a 100K), para ver la evolución del espectro con la temperatura. Esta evolución puede permitir distinguir distintas componentes de la emisión de CL que presenten distintos comportamientos con la temperatura, además de determinar su energía de activación. Por otra parte, a baja temperatura la señal de CL es en general más intensa y se resuelven mejor las bandas de emisión. Los espectros de CL en el visible se han medido usando dos tipos de cámara CCD: Hamamatsu PMA-11 (rango de medida de 300-800nm) y PMA-12 (rango de medida de 200-950nm) con un espectrógrafo incorporado. El esquema del sistema experimental para obtener espectros de CL se muestra en la figura 2.13 y está implementado tanto en el microscopio SEM Hitachi S2500 como en el Leica 440 Stereoscan.

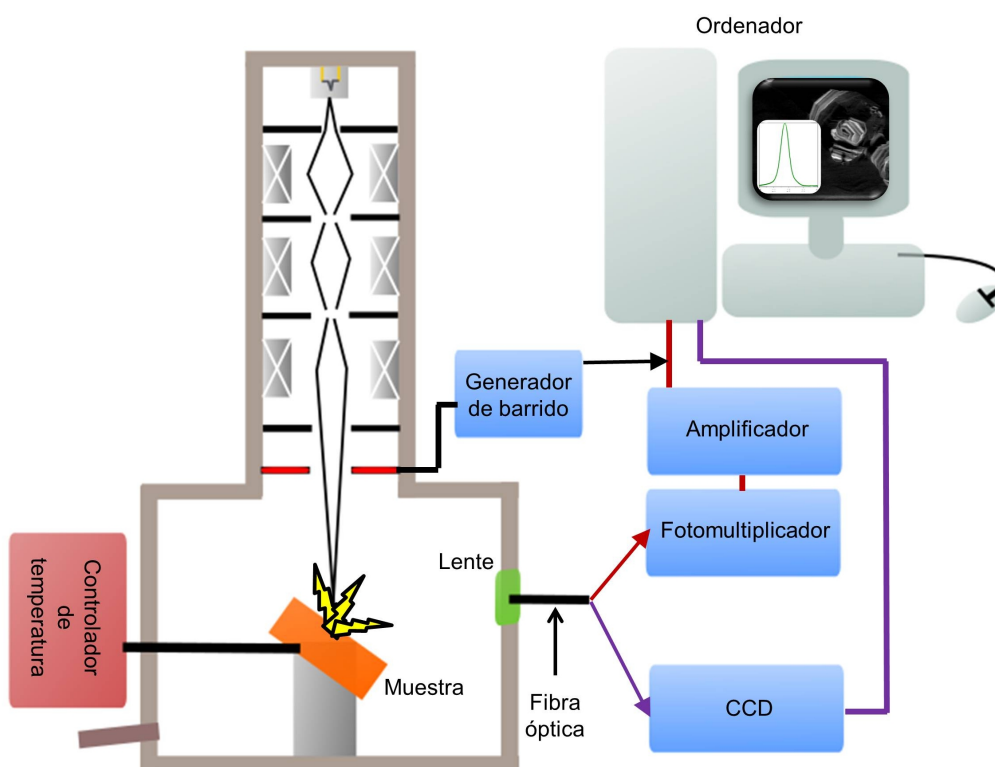


Figura 2.13: Sistema experimental para la obtención de espectros (líneas moradas) e imágenes (líneas rojas) de CL.

Capítulo 2. Método Experimental

Imágenes de CL

Por otra parte, las imágenes de CL sirven para obtener la distribución espacial de los centros luminiscentes presentes en una muestra. Para obtener las imágenes se emplea un fotomultiplicador R928, acoplado a la ventana del microscopio, y conectado a un amplificador Keithley 428. La señal que sale del amplificador se sincroniza con el barrido del microscopio, de forma que en el ordenador se representa una imagen con la intensidad total de CL (imágenes pancromáticas) medida en cada punto (figura 2.13).

CL resulta en tiempo

La señal de CL resuelta en el tiempo permite obtener los tiempos de vida (τ) de las distintas emisiones luminescentes presentes en el material. Para medirla se coloca, a continuación del cañón de electrones en el SEM Hitachi, un sistema que permite bloquear el haz de forma periódica. Está compuesto por dos electrodos

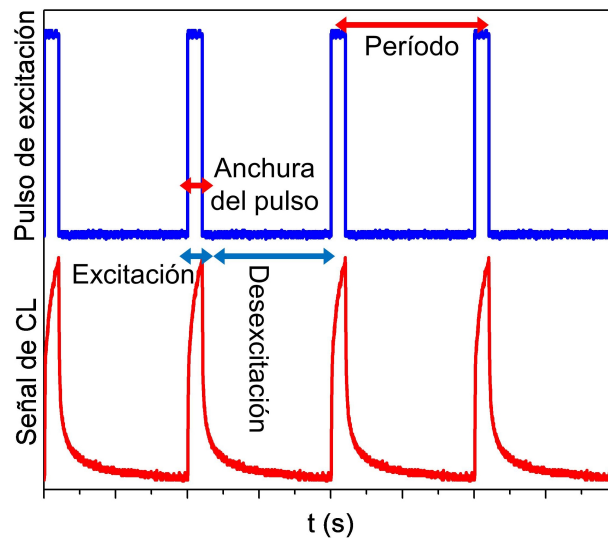


Figura 2.14: Evolución con el tiempo del voltaje empleado para pulsar el haz de electrones y de la señal de CL generada.

de grafito conectados a un generador de funciones HP 8131A que produce un voltaje en forma de onda cuadrada con períodos entre 2ns y 100ms y anchuras de pulso de entre 300ps y 90ms, que genera un potencial periódico cuadrado entre los

dos electrodos, desviando a los electrones del haz de su camino hacia las lentes. La componente continua de -5V la proporciona una fuente de voltaje HP 6204B. La evolución de la señal de CL con el tiempo se recoge con un fotomultiplicador R928 unido a un osciloscopio Tektronix TDS 3012B. Si se desea seleccionar una longitud de onda en concreto para medir su evolución con el tiempo, se incorpora un monocromador Oriel 78215 con redes de difracción intercambiables (de 1200 líneas/mm y de 600 líneas/mm para cubrir todo el rango desde el UV al IR) entre la lente del microscopio y el fotomultiplicador. El aspecto de la señal de CL recogida es el que se muestra en la figura 2.14.

2.2.6. Corriente inducida por haz de electrones (EBIC)

Como se ha indicado antes, el haz de electrones de un SEM es capaz de generar pares electrón-hueco al incidir sobre una muestra semiconductor. Estos portadores se pueden difundir hacia los defectos eléctricamente activos. En torno a estos defectos se forman campos eléctricos locales capaces de separar los portadores de diferente signo (electrones y huecos), lo que provoca un aumento o disminución de la señal de corriente en esas zonas. La señal de corriente inducida por el haz de electrones (EBIC, del inglés *Electron Beam Induced Current*) se obtiene recogiendo los portadores separados y llevándolos a un circuito externo, donde la señal es amplificada [80, 92, 93]. En nuestro caso se ha trabajado en modo remoto (REBIC, del inglés *Remote Electron Beam Induced Current*), es decir, la señal se recoge por medio de dos contactos óhmicos separados una distancia de pocos milímetros [94]. Si además se combina la señal recogida con el generador de barrido del SEM se pueden obtener imágenes de distribución de los defectos. La resolución de esta técnica, al igual que ocurre en el caso de la CL, depende de diámetro del haz sobre la muestra, del volumen de generación y de la longitud de difusión de los portadores, estando en torno a la micra.

Las medidas de REBIC permiten estudiar los defectos eléctricamente activos presentes en el material y hacer imágenes de la distribución espacial de éstos. Para realizar estas medidas, las microestructuras se separan del sustrato en el que se han crecido y se montan individualmente sobre un portamuestras de material aislante (generalmente vidrio). Los extremos de la estructura se contactan con el

Capítulo 2. Método Experimental

resto del circuito usando pintura de plata y cables de oro. La muestra se introduce en el microscopio Leica Stereoscan y se pasan los cables a través del pasamuros. El amplificador empleado es un Keithley 428. El esquema del sistema experimental se muestra en la figura 2.15.

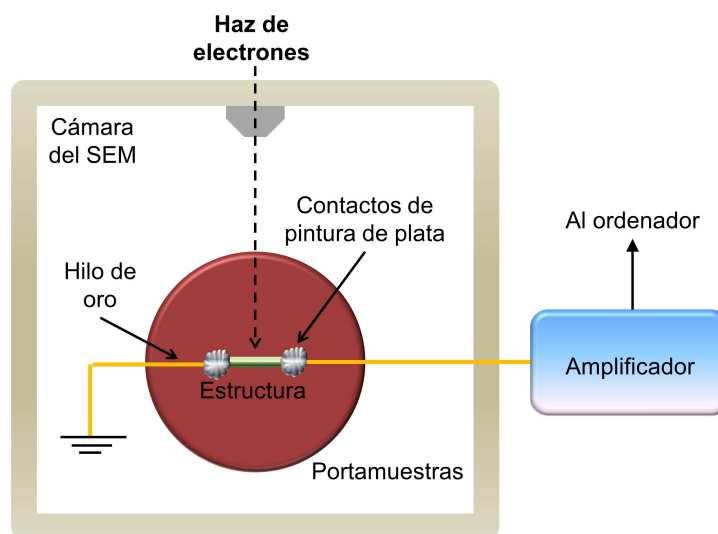


Figura 2.15: Montaje experimental para realizar medidas de REBIC en microestructuras.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el contraste observado en las imágenes de REBIC puede proceder de diversos efectos. Cuando la muestra tiene resistividad uniforme se observa un cambio de intensidad lineal de pendiente constante (perfil óhmico), como se ve en la figura 2.16a, asociado a la separación entre los dos contactos. En las zonas donde haya alta resistividad o cambio de resistividades se observa un perfil escalonado, como el de la figura 2.16b. Por último, los defectos eléctricamente activos llevan asociado un contraste tipo PAT ("Peak and Trough") como el que aparece en la figura 2.16c. Es general, es común encontrarse superposición de varios efectos, como por ejemplo el contraste PAT más el contraste óhmico.

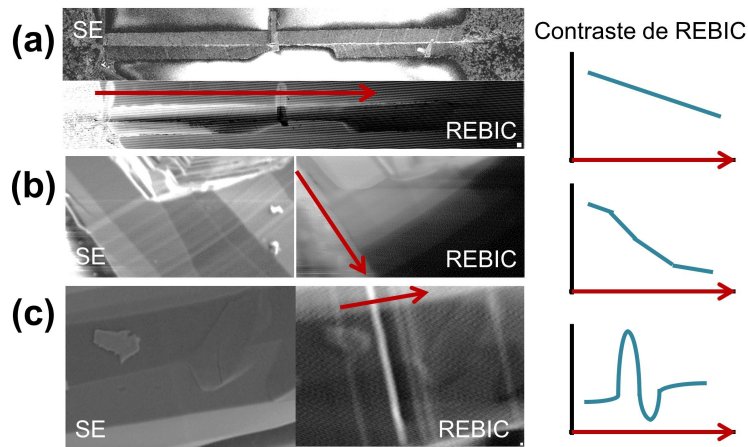


Figura 2.16: Posibles contraste a observar en una señal de REBIC (a) Perfil óhmico. (b) Perfil escalonado. (c) Perfil "peak and trough" (PAT), asociado a defectos cargados.

2.2.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para terminar con la presentación de las técnicas de microscopía electrónica empleadas en la realización de este trabajo, se va a introducir brevemente el funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*). En este caso el haz de electrones atraviesa la muestra al interaccionar con ella [95], aportando diferente información a la de un SEM. El rango de energía con el que se trabaja (típicamente entre 100keV - 3MeV) es mayor que en el caso del SEM. Asimismo, las muestras requieren de una preparación especial o bien tener un espesor suficientemente pequeño para que sean transparentes al haz de electrones. Un esquema genérico de este tipo de microscopio aparece en la figura 2.17. Con microscopía de transmisión se han realizado tres tipos de medidas: patrones de difracción de electrones, imágenes de contraste de difracción e imágenes de alta resolución.

En primer lugar se pueden recoger los patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED, del inglés *Selected Area Electron Diffraction*). Estos patrones se forman a partir de los todos haces de electrones difractados en los planos cristalográficos siguiendo la ley de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$) y aportan información sobre la estructura cristalina y la orientación.

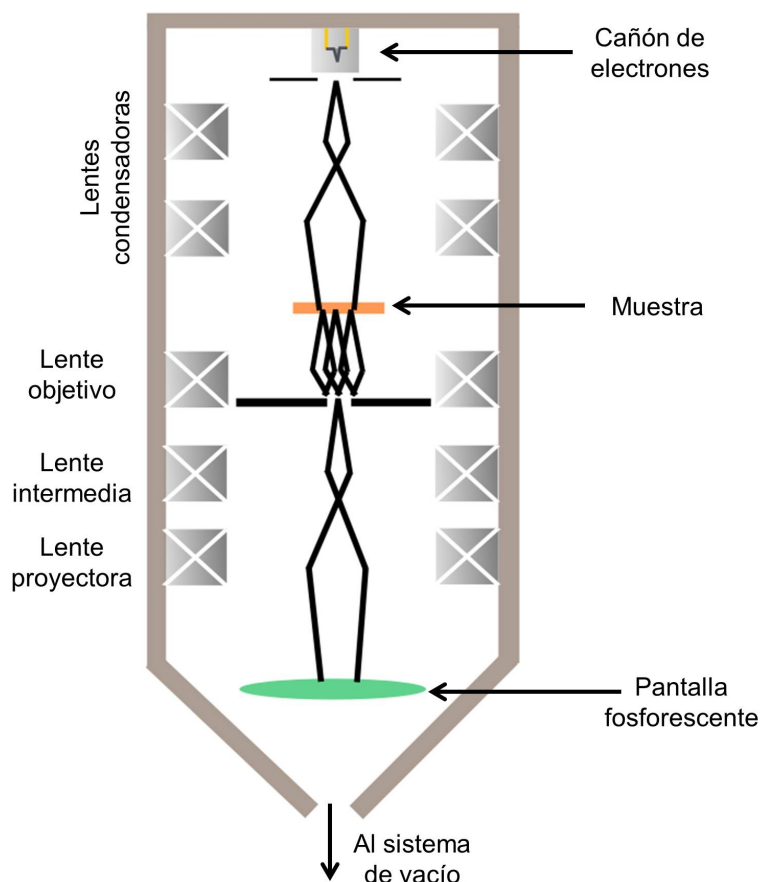


Figura 2.17: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

En cuanto a las imágenes de contraste de difracción, hay diferentes modos de formación de estas imágenes para una muestra cristalina. Se pueden realizar usando el haz de electrones transmitido (BF, Bright Field) o bien con los haces difractados según la ley de Bragg (DF: Dark Field). La aplicación más importante del contraste de difracción es la obtención de imágenes de defectos en la red cristalina tales como dislocaciones, faltas de apilamiento, fronteras de grano, precipitados o agregados de defectos. El contraste obtenido en la imagen dependerá de la reflexión de Bragg seleccionada, del tipo de defecto y su orientación o de su profundidad dentro de la muestra. Se puede llegar a alcanzar una resolución espacial del orden del nm.

En el caso de imágenes de campo claro (BF), usando una apertura adecuada,

2.2 Técnicas de caracterización

se permite sólo el paso del haz transmitido, es decir, de aquellos electrones que han sufrido poca interacción con la muestra (figura 2.18a). Esta técnica es sensible entonces al grosor de la muestra o a cambios de número atómico. Zonas con dislocaciones o con defectos extensos (faltas de apilamiento, maclas, fronteras de grano, etc.) pueden producir difracciones de Bragg localizadas en la región del defecto, reduciendo la intensidad del haz primario, lo que provoca que estos defectos aparezcan oscuros en las imágenes de campo claro.

Para formar las imágenes de campo oscuro (DF), se coloca una apertura de forma que permita sólo el paso de uno o varios haces difractados (figura 2.18b). Por tanto, en la imagen aparece más clara aquellas zonas de la muestra que contribuyen al haz difractado seleccionado. De esta forma se consigue diferenciar entre distintas fases u orientaciones en la muestra, a la vez que se puede obtener mejor resolución en la imagen de defectos (dislocaciones, faltas de apilamiento, maclas, etc.) o identificar en qué direcciones o planos cristalográficos aparecen dichos defectos.

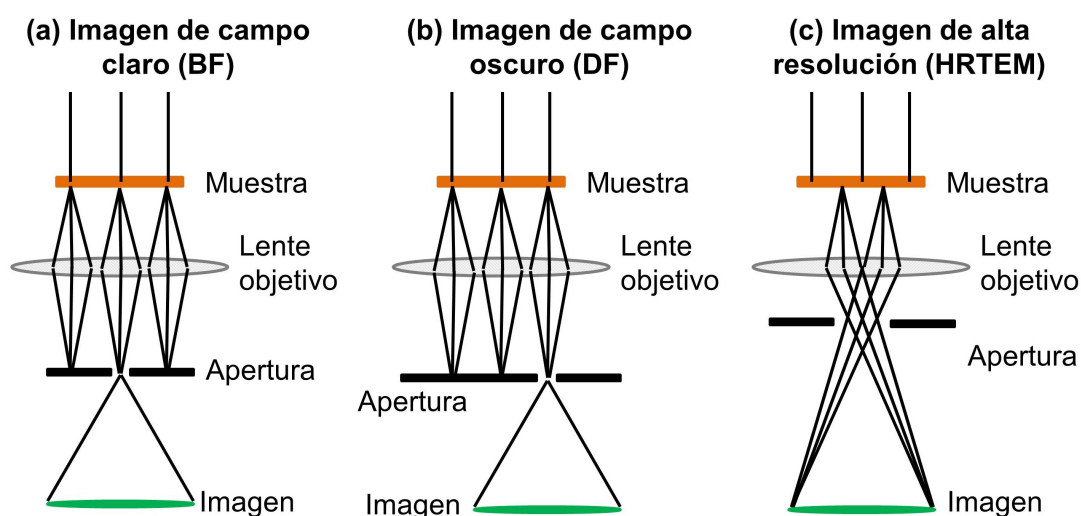


Figura 2.18: Dibujo esquemático de los diferentes modos de formación de la imagen en un TEM. (a) Modo de campo claro. (b) Modo de campo oscuro. (c) Imagen de alta resolución.

Las imágenes de alta resolución (HRTEM, del inglés High Resolution TEM) se forman a partir de la interferencia de los haces incidente y difractados (fi-

Capítulo 2. Método Experimental

gura 2.18c). Estas imágenes se forman a partir del contraste de fase. Permiten obtener información sobre planos cristalinos y posiciones atómicas con una resolución que puede llegar a estar, en las condiciones adecuadas, por debajo del Ångstrom.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión se han llevado a cabo en el C.A.I de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid. Se han utilizando los microscopios JEOL JEM 2100 y JEOL JEM 3000F, que operan a 200 y 300keV, respectivamente. Para poder observar las nanoestructuras, se dispersaron en una solución de butanol o tolueno y se depositaron en una rejilla de Cu cubierta con una membrana de carbono.

2.2.8. Espectroscopias ópticas

Para complementar las medidas con microscopios electrónicos realizadas en este trabajo, se han empleado diversas técnicas de espectroscopia óptica (además de la CL descrita anteriormente). En la espectroscopia óptica se estudia la absorción o emisión de luz por la materia. En este contexto se ha realizado medidas de micro-raman, micro-fotoluminiscencia y absorción. A continuación se va a analizar cada una de estas técnicas por separado.

Espectroscopia raman

El efecto raman es la dispersión inelástica de los fotones por parte de una sustancia [96, 97]. Cuando un haz de luz monoenergético interacciona con los átomos o moléculas de un material, la energía del haz saliente puede ser igual o diferente a la entrante. En el primer caso se tiene dispersión elástica o Rayleigh y en el segundo dispersión inelástica o Raman (figura 2.19). El cambio de energía del haz aparece por la producción o destrucción de modos vibracionales, modos rotacionales u otros de baja frecuencia en el material. En concreto, si la energía es menor se han creado cuantos de vibración y la dispersión se conoce como Stokes, mientras que si la energía es mayor se han destruido cuantos de vibración y se tiene dispersión anti-Stokes (figura 2.19). En general, la señal Stokes es mucho mayor que la anti-Stokes, por lo que es la que se emplea para obtener los espectros de raman. La técnica raman también es sensible al entorno cristalino en el que se

encuentren los átomos, con lo que se puede usar para caracterizar la estructura y calidad cristalina, la orientación o la presencia de defectos o impurezas [97].

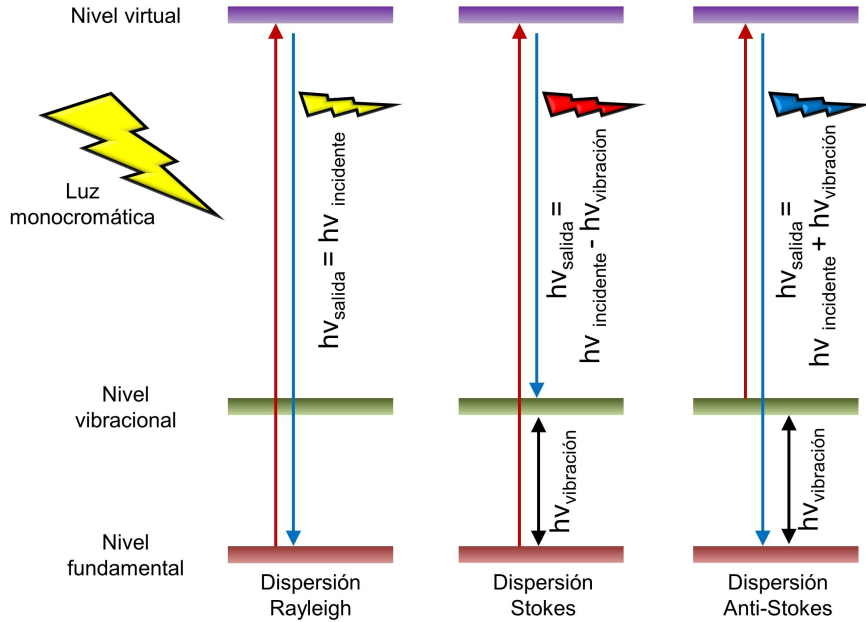


Figura 2.19: Diagrama de niveles en el que se indica cómo se producen las dispersiones Rayleigh, raman Stokes y raman anti-Stokes.

En el desarrollo de esta tesis se han realizado medidas tanto de espectroscopia raman convencional como de espectroscopia raman resonante. En los espectros raman convencionales se va a obtener información sobre los modos de fonones (vibraciones de la red), de los que se presentan algunos ejemplos para una red unidimensional diatómica en la figura 2.20, y cambios que se producen en sus frecuencias por la presencia de impurezas, tensiones o desorden en la red del material. La energía de la luz de excitación se encuentra en este caso muy alejada de la energía entre niveles energéticos reales del material bajo estudio.

En cambio, el efecto raman resonante se produce cuando la energía del haz incidente coincide o es muy próxima a la diferencia entre niveles energéticos electrónicos reales en el material [98, 99]. En el caso de los semiconductores II-VI, cuando energía de luz con la que se excita la emisión raman está muy próxima a la banda de energía prohibida del material, aparece una gran cantidad de réplicas

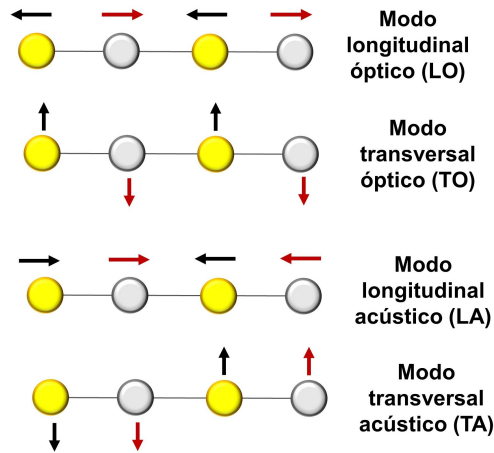


Figura 2.20: Dibujo esquemático de los modos de fonones que se pueden aparecer en una red unidimensional diatómica.

del modo LO [100, 101]. La aparición de estos modos multi-fonón se explica por medio de un modelo de cascada [102]. En este modelo, el proceso de dispersión de un fotón se divide en una sucesión de pasos, que se muestran en la figura 2.21: (1) absorción del fonón incidente, que provoca la excitación de un electrón a un nivel de mayor energía; (2) desexcitación del electrón a niveles inferiores de energía mediante la interacción con sucesivos fonones LO; (3) recombinación radiativa del electrón, emitiendo un fotón y otro LO por conservación del vector de onda. Los distintos modos n-LO aparecen dependiendo de en que punto de la cascada el electrón se recombina. Por otro lado, son los fonones LO los que aparecen en este proceso debido a que, en cristales polares o parcialmente iónicos con dos átomos por celda unidad, llevan asociado un campo eléctrico macroscópico, que interacciona con los electrones por medio de la interacción de Fröhlich [98, 100].

Para realizar las medidas de espectroscopia raman se ha usado un microscopio óptico confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (figura 2.22), del grupo FINE de la UCM. Al tener la técnica raman incorporada en un microscopio se pueden realizar medidas de micro-raman (μ -raman), es decir, medidas con resolución espacial. En un microscopio óptico confocal se mejora, con respecto a un óptico convencional, la profundidad de campo al eliminar con un diafragma (conocido como "pin hole") los haces de luz procedentes de planos fuera de foco. En el

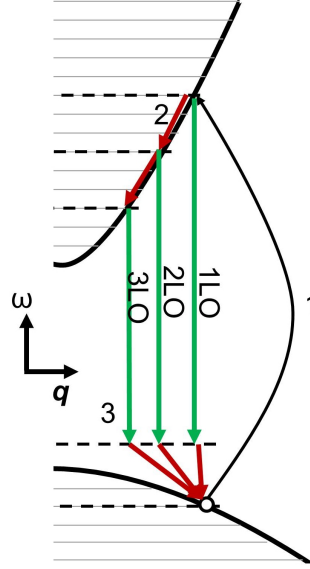


Figura 2.21: A partir de [102], esquema del modelo de cascada del proceso de dispersión de la luz que se produce en el raman resonante. La línea flecha negra indica la absorción del fotón incidente. Las flechas verdes corresponde a los fotones emitidos, mientras que las flechas rojas denotan emisión de un fonón LO.

sistema se encuentran incorporados dos láseres con longitudes de onda diferentes: una en el ultravioleta (láser de He-Cd, $\lambda=325\text{nm}$) y una en el rojo (láser de He-Ne, $\lambda=632.8\text{nm}$). El haz de luz láser pasa a través de un sistema óptico y se focaliza sobre la muestra con un objetivo óptico. Los fotones producidos después de la interacción se recogen con el mismo objetivo y se llevan a una red de difracción, que separa la señal en longitudes de onda, y son recogidos en una cámara CCD Synapse 354308 refrigerada por aire. El sistema permite medir en diferentes puntos de la muestra gracias a un soporte móvil. La resolución espacial va a depender del diámetro del haz láser y del diámetro del "pin hole", mientras que la resolución espectral depende de la red de difracción empleada, de 2400 líneas/mm, y es del orden de 1 \AA . En los espectros se representa la intensidad de luz dispersada en función del desplazamiento o la frecuencia raman, expresada en cm^{-1} , y en este trabajo sólo se recoge los picos correspondientes a la dispersión Stokes. Las medidas se realizan a temperatura ambiente en aire.

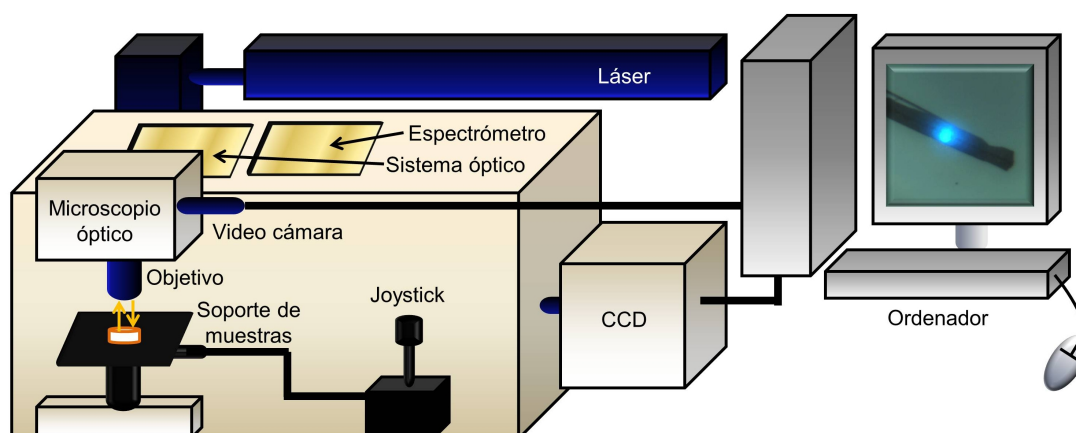


Figura 2.22: Montaje experimental del microscopio confocal empleado para realizar medidas de espectroscopia raman y fotoluminiscencia.

Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia (PL, del inglés *Photoluminescence*) es, de manera similar a la catodoluminiscencia, la emisión de luz cuando se excita un material usando fotones [103]. En las medidas de PL, fotones con suficiente energía son capaces de generar pares electrón-hueco, que al desexcitarse pueden emitir luz de una determinada longitud de onda.

Al igual que la CL, la PL aporta información sobre los niveles de defectos que pueda tener el material dentro de la banda de energía prohibida, siendo esta información complementaria a la de la CL. Mientras que la catodoluminiscencia suele excitar la mayor cantidad de transiciones radiativas, la PL es más selectiva, ya que se puede elegir la longitud de onda con la que se excita para seleccionar las transiciones que se quieren observar.

De hecho, en la medidas de PL se pueden obtener dos tipos de espectros. El primer tipo se consigue al seleccionar una longitud de onda λ de emisión de la muestra, y barrer las λ con las que se excita el material (figura 2.23a). De esta forma se consiguen espectros de excitación de una determinada emisión del material. El segundo tipo consiste en fijar la λ de excitación y recoger la emisión del material en un rango de λ , con lo que se obtienen espectros de emisión (figu-

ra 2.23b). Combinando la información de ambos espectros se puede determinar la localización en la banda de energía prohibida de los niveles involucrados en la emisión luminescente.

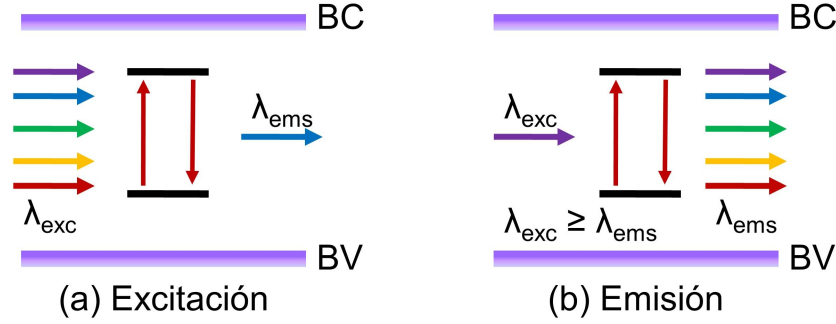


Figura 2.23: Esquema de las medidas de fotoluminiscencia en modo de (a) excitación y (b) emisión.

Estas medidas se han llevado a cabo en el microscopio confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 descrito para las medidas de espectroscopia raman (figura 2.22), que permite también realizar medidas de micro-PL (μ -PL). Es decir, se consiguen medidas de PL con resolución espacial. En este caso la resolución espectral es diferente, ya que se emplea una red de difracción distinta (de 600 líneas/mm), y es del orden de 1 nm. Todos los espectros de PL se toman a temperatura ambiente.

Medidas de absorción

Por último, las medidas de absorción aportan también información sobre la estructura de bandas de un semiconductor [91]. En el proceso de absorción, un fotón de una determinada energía excita un electrón desde un nivel de menor energía a un nivel de mayor energía del semiconductor. De esta forma, estudiando para qué energías se produce la absorción de fotones se pueden determinar las transiciones que un electrón puede hacer (de forma similar al espectro de excitación en la PL), obteniendo información sobre la distribución de estados energéticos.

La absorción se suele expresar en términos del coeficiente α , que se define como la fracción en la que se reduce la intensidad de la luz ($L(h\nu)$) a lo largo del

Capítulo 2. Método Experimental

camino recorrido:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (2.5)$$

Recordando el esquema de niveles presentado en la sección de la catodoluminiscencia (figura 2.11), un electrón, al ganar la energía de un fotón, puede promocionar a diferentes niveles energéticos. De esta forma pueden aparecer transiciones banda-banda, transiciones entre niveles excitónicos, transiciones entre niveles de impurezas y bandas e incluso transiciones dentro de una misma banda. La absorción banda a banda, que se manifiesta en el espectro de absorción con una abrupta subida, permite determinar la energía de la banda de energía prohibida (E_g) del semiconductor, empleando la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2.6)$$

Siendo A una constante. En la práctica, no se observa un incremento tipo escalón en la absorción como el que indica la ecuación 2.6, sino que la absorción comienza a aumentar más suavemente a menores energías, efecto que está asociado a transiciones entre las colas de las bandas. El incremento de la absorción asociado a este efecto es de tipo exponencial, siguiendo en muchos materiales la ley de Urbach:

$$\frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)} = \frac{1}{kT} \quad (2.7)$$

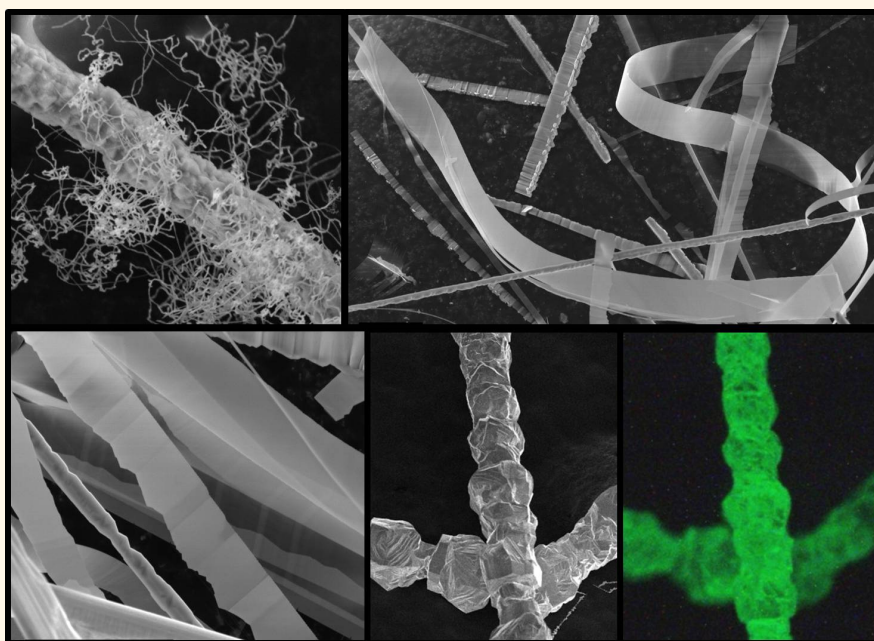
La absorción asociada a excitones aparece como un pico estrecho en el borde de absorción del semiconductor (cuando éste es de banda de energía prohibida directa). Se observa normalmente en medidas realizadas a baja temperatura. Por otro lado, la presencia de impurezas da lugar a bandas de absorción en las energías necesarias para que se produzca la transición electrónica desde o hacia estos niveles, con respecto a otros niveles energéticos permitidos.

Los estudios de absorción se han realizado en un espectrómetro PerkinElmer Lambda 950, el cual permite medir en un rango entre 250 y 850 nm, con una resolución de 1 nm. Para obtener el espectro de absorción de las micro- y nanoestructuras, se dispersan en un solvente (propanol) para permitir que el haz

2.2 Técnicas de caracterización

de luz las atraviese. El mismo sistema experimental recoge la señal de absorción del solvente, y lo resta a la señal total para presentar el espectro de absorción correspondiente únicamente a las estructuras. Estas medidas se han realizado en en el laboratorio del grupo del Profesor Mathur en el Departamento de Química Inorgánica y de Materiales de la Universidad de Colonia.

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS



Abstract. Pure ZnS micro- and nanostructures have been grown by a vapour-solid (VS) method. The morphologies obtained are nanowires, nanoribbons and rods, depending on the deposition temperature. All structures are mainly in wurtzite phase. Differences in morphology are associated with different growth directions and planes. It has been observed that the defects structures change also with the deposition temperature, producing different luminescence behaviour, with dominance of native defects related emission compare to near band edge emission. Nanowires show an emission band centred in 2.6 eV, whereas the emission in ribbons and rods is at 2.4 eV. Ribbons and rods show a phosphorescence phenomenon.

3.1. Introducción

Como se ha descrito en la introducción, hasta la fecha se han obtenido micro- y nanoestructuras de ZnS puro con una gran variedad de morfologías. En el caso de estructuras alargadas, en las que se va a centrar este capítulo, se han obtenido desde estructuras simples como nanohilos [38, 42, 54], nanocintas [28, 36, 55, 56], nanotubos [34] o nanobarras [39, 54] hasta estructuras más complejas como nanopeines [56, 59], nanohélices [60] o nanoestructuras jerarquizadas [54, 60, 61]. Incluso se han realizado estudios de estructuras tipo core-shell [41, 104-106]. En general, la emisión luminiscente de estas estructuras aparece en el UV (emisión del borde de banda) o en la región azul-verde, asociada esta última a defectos nativos del material o a impurezas introducidas de forma no controlada en el proceso de crecimiento [3].

Como se menciona en capítulos anteriores, en este trabajo se ha empleado el método vapor-sólido (VS) para obtener las estructuras de ZnS. Aunque hay numerosos estudios realizados de micro- y nanoestructuras de ZnS puro [3], el punto de partida de este trabajo consiste en crecer estructuras de ZnS puro con el fin de poder tener muestras de referencia crecidas en condiciones similares con las que comparar los resultados en estructuras dopadas. Con este propósito se ha determinado la influencia de la temperatura a la que se depositan las estructuras en la morfología y luminiscencia de éstas. Además, se ha realizado un estudio en profundidad de las características de la emisión luminiscente, incluyendo estudios de catodoluminiscencia con resolución temporal y espacial.

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

Como se indica en el capítulo del método experimental, el material de partida consiste en polvos de ZnS con un 99.99 % de pureza (marca Sigma-Aldrich). Dos tipos de tratamientos han dado buenos resultados a la hora de crecer estructuras de ZnS. El primero de ellos, el tratamiento no escalonado, consiste en evaporar el material durante un tiempo de 15 h a una temperatura de 1000°C. Por otro lado, el tratamiento escalonado consiste en evaporar el material a 1000°C durante 15h y posteriormente aumentar la temperatura a 1200°C y mantenerla así 2 h más. El esquema de estos tratamientos se puede ver en el capítulo del método experimental (figura 2.3). Las estructuras crecen a menores temperaturas que las de evaporación del material, sobre el tubo de alúmina. A continuación se analizan más en detalle las distintas morfologías obtenidas y sus propiedades.

3.2. Caracterización morfológica y estructural

3.2.1. Nanohilos y nanocintas

En los tratamientos no escalonados se encuentran principalmente dos tipos de morfologías: nanohilos y nanocintas. Los nanohilos se obtienen a una temperatura de depósito en torno a los 650°C, mientras que las nanocintas aparecen a mayor temperatura, del orden de los 900°C (figura 3.1).

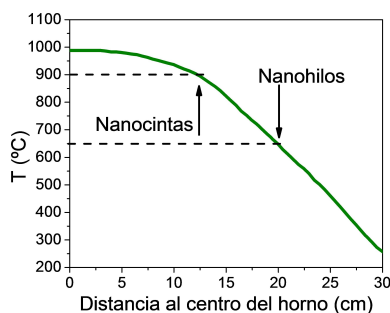


Figura 3.1: Perfil de temperatura en el horno tubular cuando la temperatura en el centro es de 1000°C. Se indican los puntos en donde se obtiene mayor densidad de estructuras.

Algunas imágenes de los nanohilos obtenidos se muestran en la figura 3.2. Aparece una gran densidad de hilos enmarañados (figura 3.2a) que crecen a partir

3.2 Caracterización morfológica y estructural

de una barra central (figura 3.2b). Se puede además ver en las imágenes que los hilos no son rectos sino que se retuercen sobre sí mismos, presentando una gran cantidad de codos o cambios de dirección. En estas estructuras se encuentran dos escalas de tamaño bien diferenciadas; mientras que el diámetro de la barra es del orden de micras, el diámetro medio de los nanohilos no supera los 100 nm. La longitud alcanza las decenas de micras, con lo que los nanohilos presentan un alto factor de aspecto, aproximadamente de 1:100.

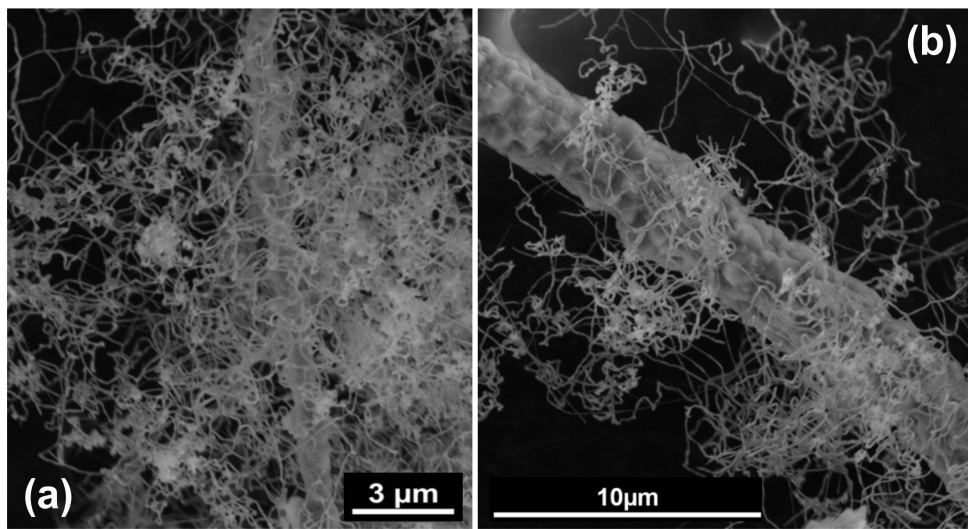


Figura 3.2: Imágenes de SE de los nanohilos obtenidos. (a) Gran densidad de hilos enmarañados. (b) Hilos creciendo a partir de una barra central.

Como ya se ha mencionado, las estructuras obtenidas en las zonas de depósito a mayor temperatura son mayoritariamente nanocintas como las mostradas en la figura 3.3. Como se puede ver en la figura 3.3a, la densidad de cintas que hemos conseguido crecer es elevada. Las cintas suelen tener longitudes de decenas de micras, anchura de unas pocas micras y grosores por debajo de los 100nm. Hay dos tipos de cintas dominantes: las cintas con bordes lisos (figura 3.3b) y las cintas tipo dientes de sierra (figura 3.3c). También se han encontrado algunas cintas bi- y tricristalinas (figura 3.3d), y barras y estructuras jerarquizadas (figura 3.3e), aunque su número es mucho menor.

Estas diferentes morfologías parecen reflejar diferencias en la estructura cristalina y de defectos. Se han realizado medidas de XRD en las muestras antes y

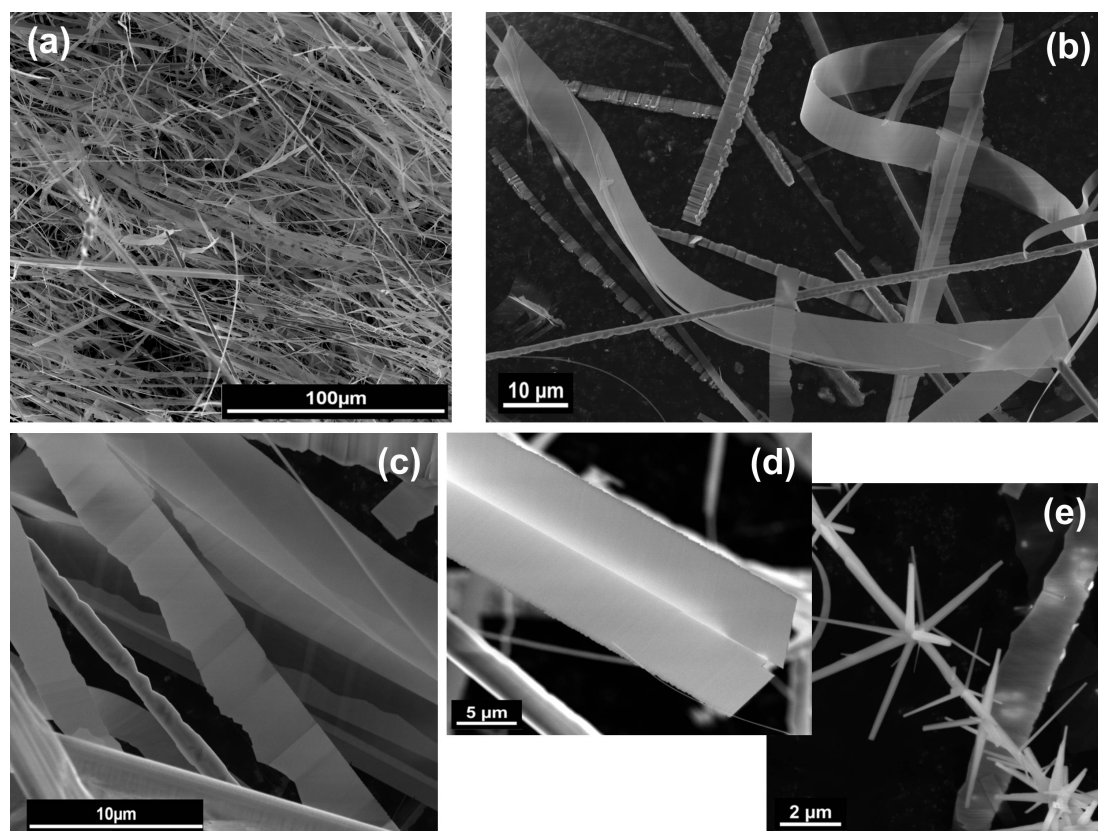


Figura 3.3: Imágenes de SE de las nanocintas obtenidas: (a) Gran densidad de nanocintas; (b) Nanocinta de bordes lisos; (c) Nanocinta de bordes dentados; (d) Nanocinta bicristalina. (e) Estructura jerarquizada.

después de los tratamientos. El material de partida se encuentra en la fase zincblenda (cúbica) del ZnS (figura 3.4a), la más estable a temperatura ambiente. Después del tratamiento, en los diagramas de XRD aparecen picos que se pueden asociar tanto a la fase cúbica como a la fase hexagonal (wurtzita) del ZnS (fichas JCPDS número 05-0566 y 36-1450 para fase cúbica y hexagonal, respectivamente). En particular, para el caso de los nanohilos que crecen a menor temperatura, las reflexiones más intensas son aquellas cuya posición en 2θ es coincidente para ambas fases (figura 3.4b), salvo un pico en 26.98° que se asocia sólo a la estructura wurtzita. Comienzan a definirse también otros picos correspondientes a la wurtzita, marcados con flechas en la figura 3.4b. En el caso de las nanocintas, que crecen a mayor temperatura, se pueden identificar más picos asociados a la fase wur-

3.2 Caracterización morfológica y estructural

tzita (figura 3.4c). Además, en este último caso, la primera reflexión coincidente de ambas fases, correspondiente a los planos w-(0002) y zb-(111) presenta un desplazamiento hacia ángulos menores (tal como se puede ver en la figura 3.4d). Este desplazamiento es consistente con un dominio de la fase hexagonal sobre la fase cúbica, ya que la reflexión w-(0002) se localiza a 28.501° , mientras que la reflexión para los planos zb-(111) aparece a 28.557° . Llama la atención que la fase predominante sea la wurtzita cuando no se ha llegado a alcanzar en la muestra fuente la temperatura de cambio de estructura cristalina en el ZnS (en torno a los 1020°C [3]), y aún menos en la región de depósito. Sin embargo, esto concuerda con otros estudios en los que se observó la estabilización de la fase wurtzita del ZnS a menor temperatura al reducir el tamaño de los cristales a la nanoescala [107, 108].

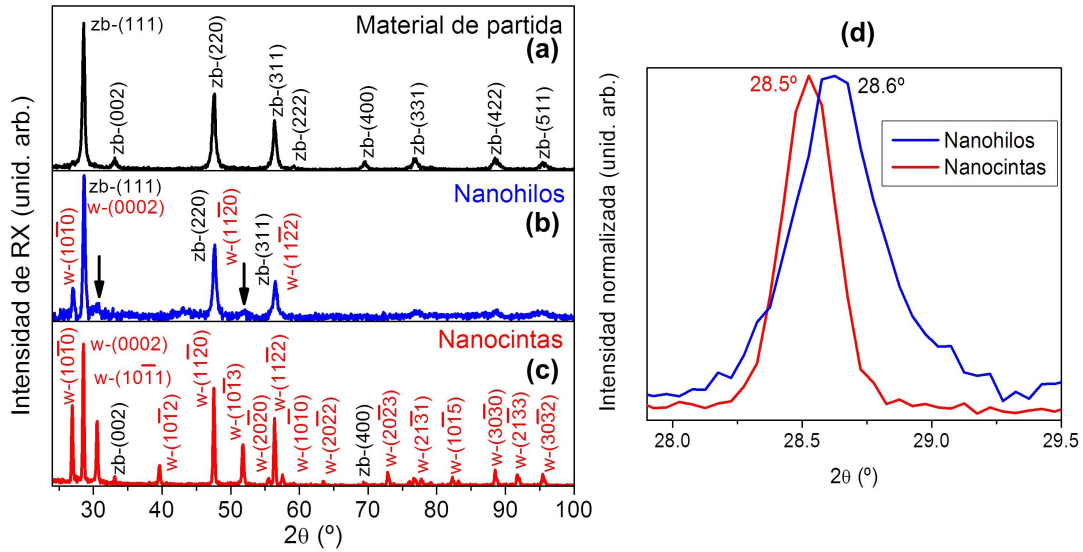


Figura 3.4: Patrones de difracción de rayos X (XRD) de: (a) ZnS de partida; (b) nanohilos; (c) nanocintas. "zb" indica estructura zinc-blenda, mientras que "w" es wurtzita. (d) Comparación de la posición del pico correspondiente a los planos zb-(111) o a w-(0002) en hilos y en cintas.

Las medidas de EDX realizadas en todas las muestras crecidas confirman la presencia de Zn y S en un ratio atómico cercano a 1, como es de esperar en el ZnS. Estas medidas, en concordancia con las de XRD, indican que el material no se ha oxidado.

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

Para comprender mejor el modo de crecimiento de los nanohilos y las nanocintas se han realizado medidas de TEM. En el caso de los nanohilos con una dirección de crecimiento bien definida (figura 3.5a), a partir de las imágenes de HRTEM, se ha podido determinar que la dirección de crecimiento corresponde a la familia $\langle 0001 \rangle$ de la fase wurtzita (tanto por la distancia interplanar en la figura 3.5a como por la transformada de Fourier (FFT) de la figura 3.5b, realizada sobre una zona libre de defectos). Sin embargo en algunos casos se observan hilos

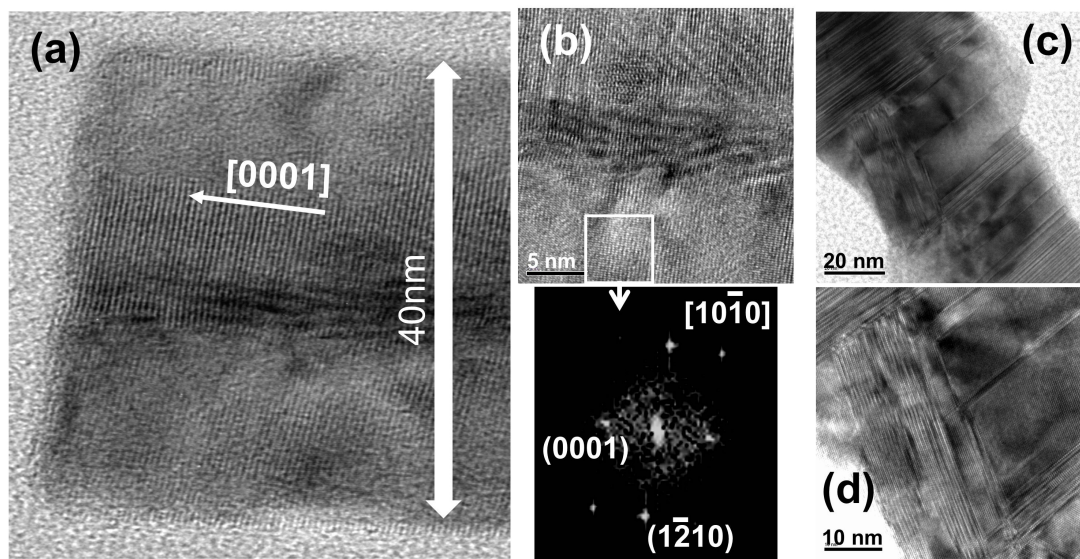


Figura 3.5: Imágenes de TEM de nanohilos. (a) Nanohilo que presenta una baja densidad de defectos, en donde se puede determinar que la dirección de crecimiento es la $[0001]$ a partir de la FFT (transformada de Fourier rápida) tomada en una zona ampliada (b). El eje de zona de la FFT es $[10\bar{1}0]$. (c) y (d) Nanohilo en el que se localizan una gran densidad de defectos, seguramente faltas de apilamiento.

con una alta densidad de defectos, como el que se muestra en la figura 3.5c,d. Hay que recordar que la estructura wurtzita puede pasar a estructura zinc-blenda con sólo cambiar la secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección $[0001]$ (o $[111]$ en el caso de la fase cúbica), de ABABAB... a ABCABC..., por lo que probablemente los defectos observados en los hilos sean faltas de apilamiento [109]. La aparición de este tipo de defectos es energéticamente favorable ya que la fase cúbica es más estable a temperatura ambiente que la fase hexagonal. La alta densidad de faltas de apilamiento podría justificar también que en los diagramas

3.2 Caracterización morfológica y estructural

de XRD de los hilos sólo aparezcan aquellas reflexiones asociadas a ambas fases. Por otra parte, la densidad de defectos puede explicar que los hilos no crezcan de forma recta sino que estén llenos de codos y cambios de dirección como se ve en la figura 3.2.

Como ya se ha visto, los nanohilos crecen a lo largo de la dirección $\pm[0001]$, una de las tres direcciones rápidas de crecimiento en la estructura wurtzita (crecidos por procesos de vapor-sólido), junto a la $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ y a la $\langle 10\bar{1}0\rangle$ [55, 110]. En el caso de las nanocintas, va a aparecer más de una de estas direcciones de crecimiento, dando lugar a las diferentes morfologías mostradas en las imágenes de la figura 3.3. Comenzando con las medidas de TEM realizadas sobre cintas de bordes lisos, se observa que éstas, al igual que los nanohilos, crecen a lo largo de la dirección $[0001]$ (figura 3.6a), tal y como se extrae de la FFT realizada sobre una de las zonas libres de defectos de la cinta (figura 3.6b). Esta FFT también indica que la

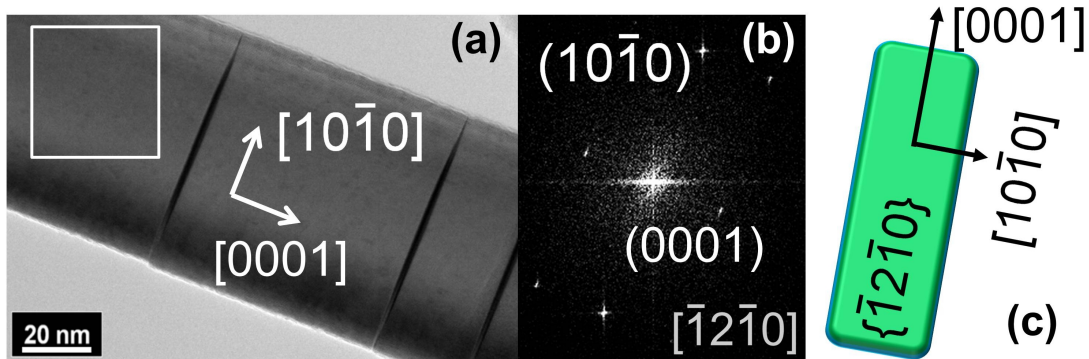


Figura 3.6: (a) Imagen de TEM de una nanocinta con bordes lisos. (b) FFT realizada en una zona libre de defectos (cuadrado blanco) de la cinta en (a). (c) Esquema de las direcciones de crecimiento de las cintas con bordes lisos.

dirección perpendicular al eje largo de la estructura es la $[10\bar{1}0]$. De esta forma, los planos no polares $(10\bar{1}0)$ quedan en los laterales de la cinta, con lo que no se observa ningún tipo de crecimiento secundario en estos laterales. Las superficies de mayor tamaño (superior e inferior) pertenecen a la familia $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$. Un esquema de las direcciones de crecimiento de este tipo de cintas se presenta en la figura 3.6c.

Las cintas con un borde dentado (dientes de sierra) muestran una dirección de crecimiento diferente a las de las cintas lisas. En la figura 3.7a se presenta

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

una imagen de TEM de una de estas cintas, con su correspondiente SAED (figura 3.7b). El análisis de este SAED indica que las cintas crecen a lo largo de la dirección $[10\bar{1}0]$, dejando las superficies polares 0001 a los lados de la anchura de la cinta. Los planos polares tienen normalmente diferentes velocidades de crecimiento, con una mayor velocidad en la cara positiva, debido a un efecto autocatalítico inducido por el Zn [62]. Por tanto, la aparición de cintas con uno de los bordes con forma de dientes de sierra se debe a un crecimiento mayor en el lado de la superficie de Zn, el lado dentado, quedando la superficie acabada en S lisa. El esquema de las direcciones de crecimiento de las cintas con borde dentado se muestra en la figura 3.7c.

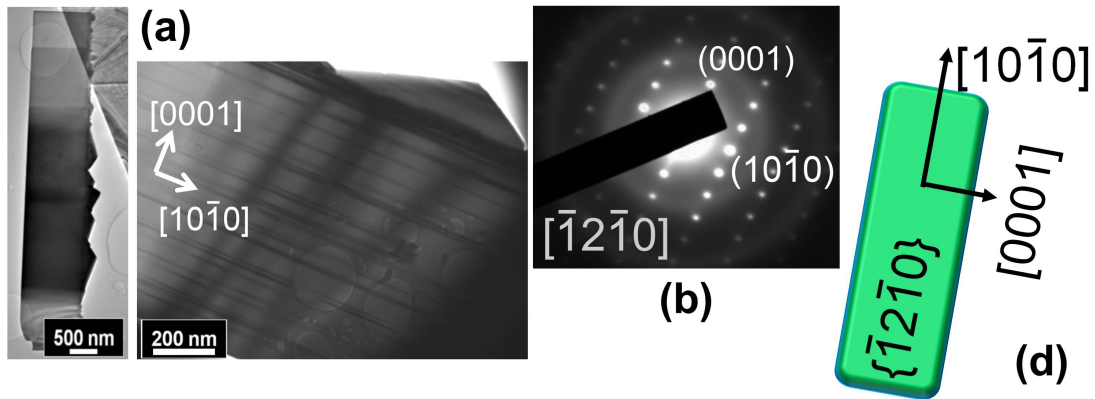


Figura 3.7: (a) Imagen de TEM de una nanocinta con dientes de sierra en uno de los lados. (b) SAED correspondiente a la cinta presentada en (a). (c) Esquema de las direcciones de crecimiento de las cintas con borde dentado.

De forma similar a las cintas con dientes de sierra en uno de los laterales, se han encontrado cintas con crecimiento lateral de dientes a ambos lados (figura 3.8a). Este tipo de cintas crecen de la misma forma que las cintas con un sólo borde dentado, según las medidas de TEM, y la diferencia en la actividad química de las superficies acabadas en Zn y en S se observa en el número de dientes que aparecen en cada lado así como en la presencia de dientes de sierra sólo en un lado. En la figura 3.8b se presenta una imagen aumentada de uno de los dientes de la cinta, en donde se comprueba, a partir del SAED en la figura 3.8c, que las direcciones de crecimiento que tiene la cinta se mantienen en el diente.

3.2 Caracterización morfológica y estructural

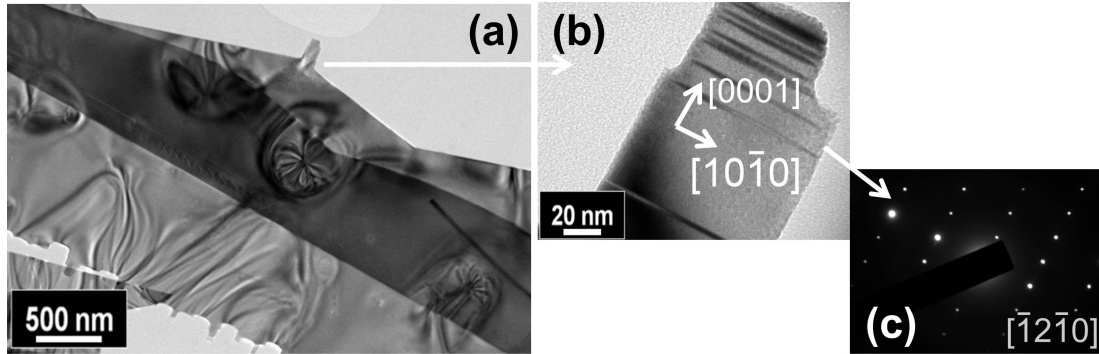


Figura 3.8: (a) Imagen de TEM de una nanocinta con dientes a ambos lados. (b) Imagen aumentada de uno de los dientes de la cinta en (a), junto a su correspondiente SAED, que indica que las direcciones de crecimiento en el diente son las mismas que en la cinta.

Por último, el estudio de TEM realizado sobre las cintas bi- y tricristalinas indica que están formadas a partir de cintas simples (marcadas con flechas blancas en la figura 3.9) conectadas en sus laterales, seguramente a través de maclas.

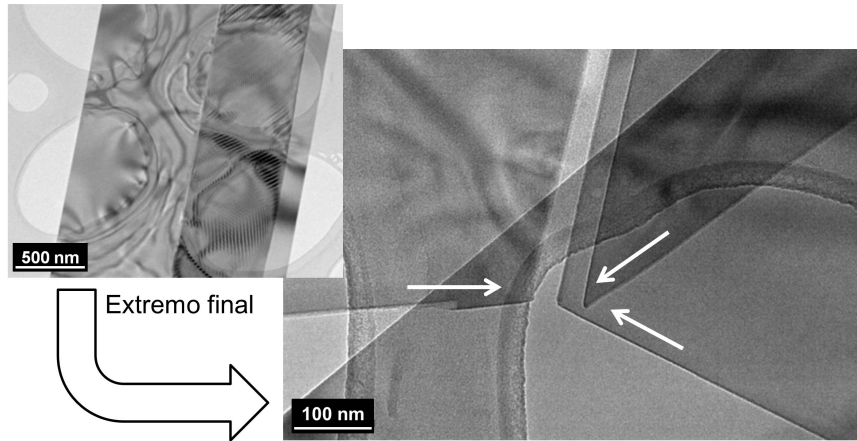


Figura 3.9: Imagen de TEM de una nanocinta tricristalina.

Al igual que ocurría en los nanohilos, las cintas presentan una alta densidad de defectos planares, en particular en aquellas cintas con bordes dentados (figura 3.7 y figura 3.8). Para comprobar cuáles son los planos involucrados en estos defectos planares, se realizan imagen de TEM de campo oscuro. Las imágenes que se obtienen al seleccionar el haz difractado por los planos (0001) se presentan

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

en la figura 3.10, tanto para una cinta de bordes lisos como para una de bordes dentados. En estas imágenes, los defectos planares aparecen con un contraste brillante, lo que indica que son dichos planos (0001) los que dan lugar a los defectos. Estas observaciones concuerdan con la idea presentada para los nanohilos, es decir, que estos defectos planares son faltas de apilamiento, que aparecen siempre perpendiculares a la dirección [0001], asociadas a un cambio de fase de wurtzita a zinc-blenda. Este tipo de defectos podrían explicar que aún se mantengan algunos picos de la fase zinc-blenda en los patrones de XRD de las cintas (figura 3.4).

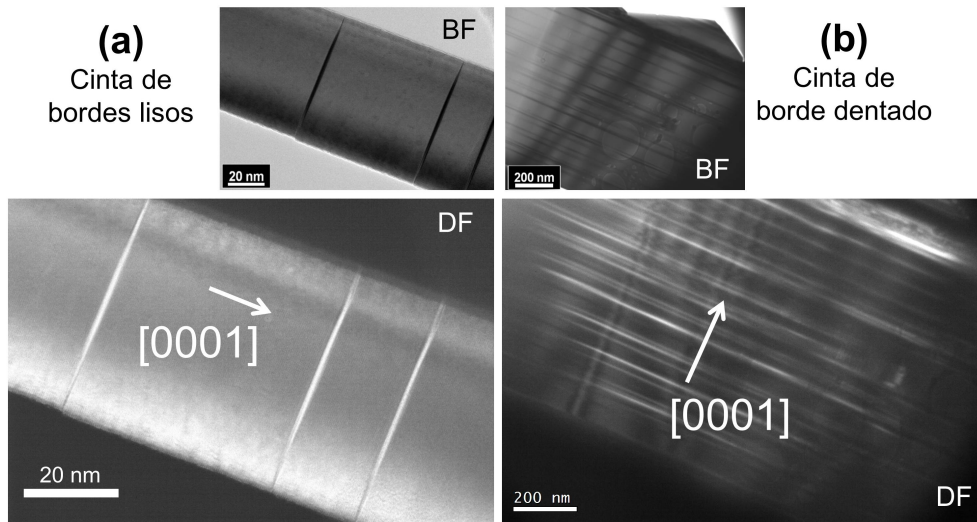


Figura 3.10: Imágenes de campo oscuro (DF), realizadas con el haz difractado asociado a los planos (0001), para (a) una cinta de bordes lisos; (b) cinta de borde dentado. En ambos casos se presenta también la imagen de campo claro (BF) para poder realizar la comparación.

3.2.2. Micro-barras

Al realizar tratamientos con dos escalones de temperatura se consigue obtener mayor variedad y densidad de estructuras (como se puede ver en la fotografía de la figura 3.11). Además, como se verá más adelante, se observa una mejora en la intensidad de la emisión luminiscente. Las estructuras aparecen en este caso en todo el rango de temperaturas de depósito entre 500 °C y 900 °C. De nuevo, al igual que en el tratamiento no escalonado, los nanohilos dominan a

3.2 Caracterización morfológica y estructural

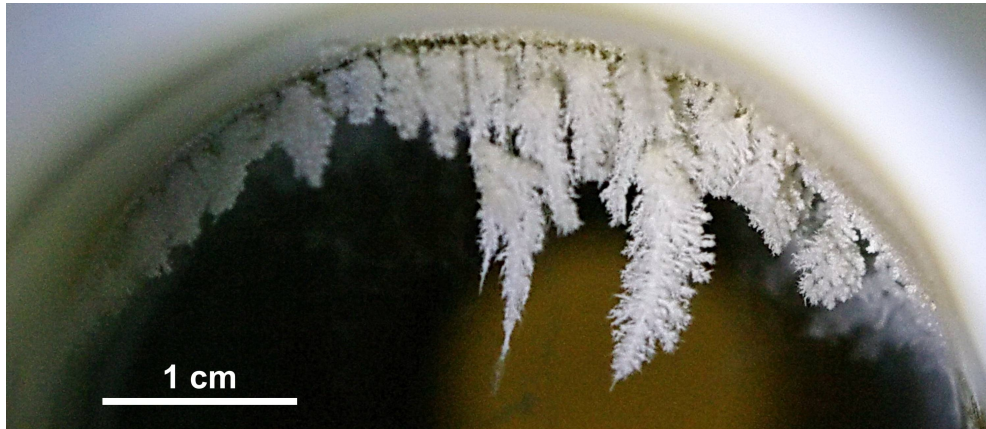


Figura 3.11: Imagen en la que se observa la gran densidad de estructuras que se obtienen al realizar un tratamiento térmico escalonado.

bajas temperaturas de depósito mientras que las nanocintas y las micro-barras son dominantes a mayores temperaturas. En la figura 3.12 se puede ver además el cambio de hilos a cintas y a barras según aumenta la temperatura de depósito en el tratamiento escalonado.

Hacia 900 °C aparece un nuevo tipo de barras que no estaban presentes en el tratamiento no escalonado. Ejemplos de estas barras se presentan en la figura 3.13a,b. Estas barras son especialmente interesantes por su propiedades de emisión luminiscente, como se verá en la sección correspondiente.

Las medidas de XRD realizadas sobre nanohilos y nanocintas muestran el mismo comportamiento descrito para las estructuras del tratamiento no escalonado. El diagrama de XRD de las micro-barras se muestra en la figura 3.14. Se observa un dominio de los picos coincidentes para las fases zinc-blenda y wurtzita, más varios picos que se pueden asociar sólo a la fase hexagonal. Por tanto, en estas estructuras parece que también hay una coexistencia de ambas fases. Si se observan con más detenimiento las micro-barras, se ve que se forman a partir de la coalescencia de cristales más pequeños (figura 3.13). El tamaño de estas barras, con diámetros de varias decenas micras, impide su caracterización en un TEM. No obstante, teniendo en cuenta el modelo de crecimiento de las estructuras en fase wurtzita (figura 1.7 en la introducción) y el comportamiento observado en hilos y cintas, estas barras crecen muy probablemente a lo largo de la dirección [0001].

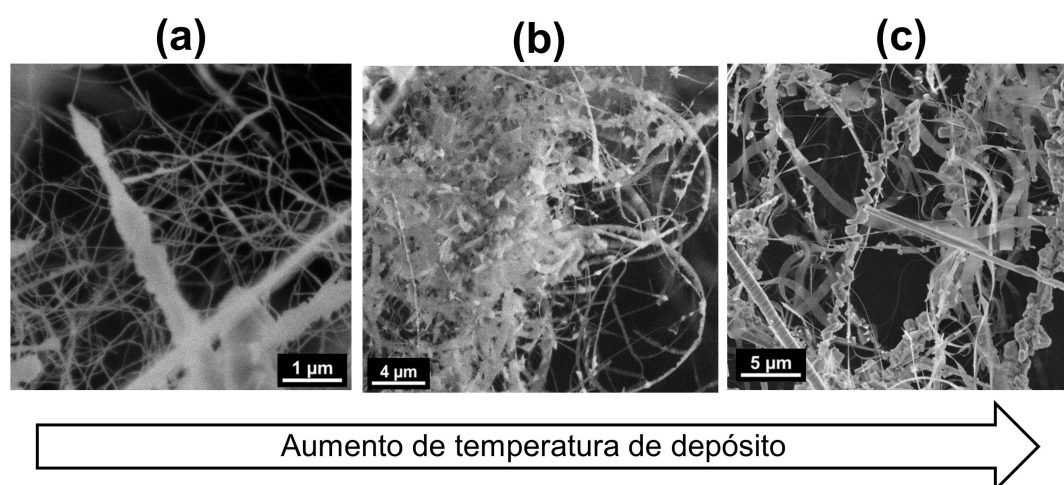


Figura 3.12: Evolución desde los nanohilos hasta las nanocintas según aumenta la temperatura de depósito. (a) Nanohilos entre 500 y 600 °C. (b) Nanohilos junto a pequeñas nanocintas entre 600 y 700 °C. (c) Nanocintas y barras entre 700 y 900 °C.

Por otro lado, la aparición en el diagrama de XRD de picos correspondientes a la estructura zinc-blenda, junto a una intensidad mayor de los picos coincidentes para ambas fases, indican que las barras, al igual que hilos y cintas, contienen una alta densidad de faltas de apilamiento.

3.2 Caracterización morfológica y estructural

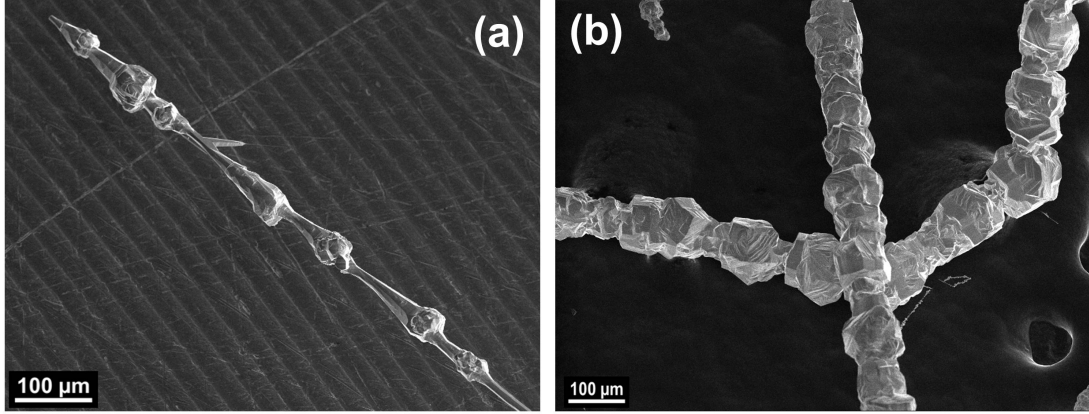


Figura 3.13: Micro-barras con morfologías ligeramente diferentes. (a) micro-barras de con engrosamientos en forma de cristales con diferentes orientaciones. (b) micro-barras formadas por una sucesión de "cuentas". Cada cuenta está compuesta por una combinación de cristales en diferentes orientaciones.

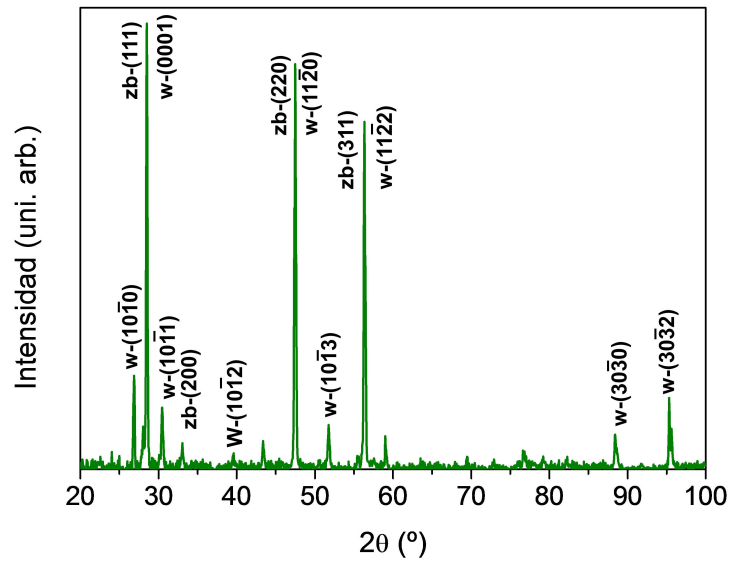


Figura 3.14: XRD de las micro-barras obtenidas en el tratamiento térmico escalonado a 900 $^\circ$ de temperatura de depósito.

3.3. Espectros de raman

Las medidas de espectroscopia raman van a aportar información sobre la estructura cristalina y su calidad en las micro- y nanoestructuras. Se han realizado tanto medidas de raman convencional como de raman resonante. Como fuente de excitación se han empleado láseres con una longitud de onda de 633 nm y 325 nm, respectivamente.

Se comienza esta sección con el estudio de los resultados correspondientes al raman no resonante. En los espectros de raman convencional se van distinguir dos tipos de modos. En primer lugar están los modos asociados a la dispersión de primer orden, es decir, a la dispersión de la luz provocada por un único fonón de la red (por ejemplo, por un fonón LO o por un fonón TO). Como en el proceso de dispersión se debe conservar el vector de onda \mathbf{q} , el vector de onda de los fonones estudiados en este caso debe ser menor que dos veces el vector de onda del fotón incidente. Teniendo en cuenta que el vector de onda de la luz visible empleada para excitar los modos raman suele ser del orden de 1/100 del tamaño de la zona de Brillouin de un semiconductor, la dispersión raman de un fonón sólo aporta información sobre fonones en el centro de la zona de Brillouin ($\mathbf{q}_{\text{fonon}} = 0$) [98].

En segundo lugar, en un espectro raman se pueden encontrar los modos de segundo orden, en los que dos fonones dan lugar a la dispersión de la luz. Para dos fonones diferentes, pueden aparecer modos que son tanto suma (modos de combinación) como resta (modos de diferencia) de la frecuencia de los dos fonones. Si los dos fonones son idénticos, el pico resultante se llama réplica. En este caso, para que se verifique la conservación del vector de onda, se tiene que cumplir que $\mathbf{q}_{\text{fonon},a} + \mathbf{q}_{\text{fonon},b} \approx 0$, lo que relaja la restricción impuesta para la dispersión de primer orden, permitiendo la observación de fonones fuera del centro de la zona de Brillouin. De esta forma, los espectros raman de dos fonones, tras dividir la frecuencia entre dos, se emplean en general como una medida de la densidad de estados de fonones [98, 111].

En los espectros raman medidos sobre las muestras de ZnS, se observan tanto modos de primer orden como de segundo orden. En la figura 3.15 se presentan los espectros raman correspondientes al material de partida (figura 3.15a), a los nanohilos (figura 3.15b) y a las nanocintas (figura 3.15c). El espectro de

3.3 Espectros de raman

las micro-barras es similar al de las cintas. En todos ellos es posible localizar el

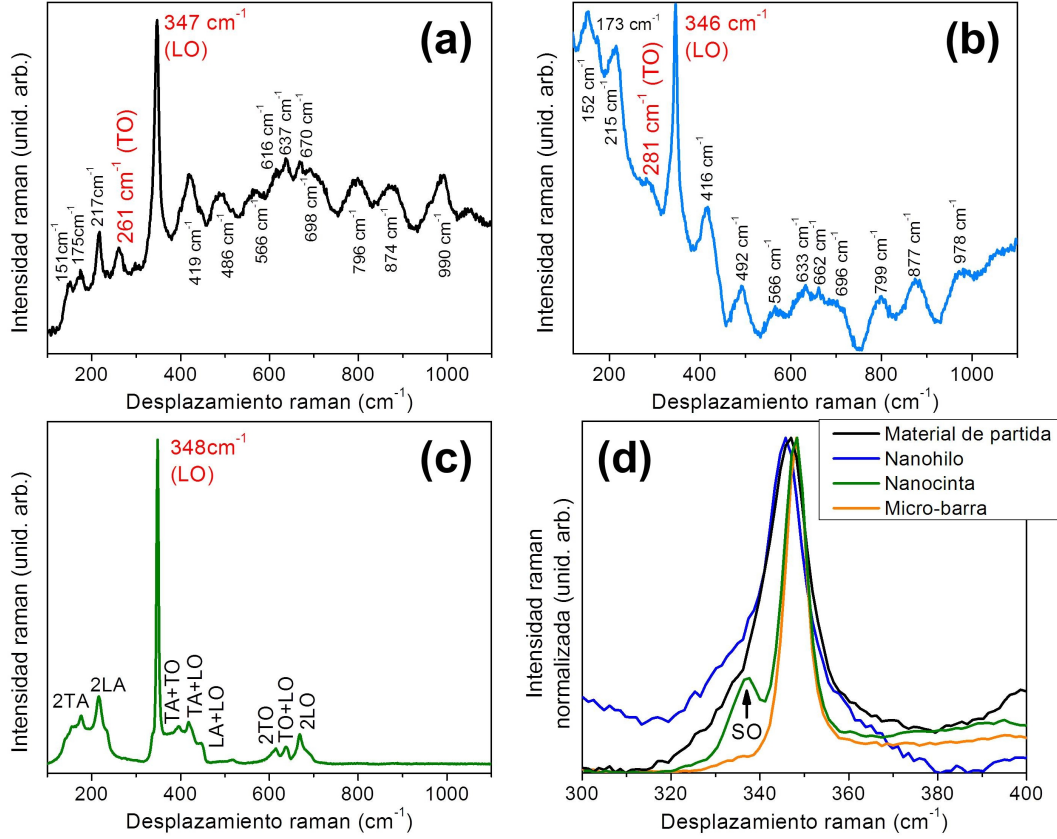


Figura 3.15: Espectros de raman de las distintas estructuras de ZnS puro: (a) material de partida; (b) nanohilos; (c) nanocintas. En rojo se indican los modos raman de primer orden. (d) Comparativa de la posición y anchura del pico LO en las distintas estructuras de ZnS puro.

pico correspondiente al modo LO [112, 113], en torno a $346\text{--}348\text{ cm}^{-1}$. El modo TO, cuya posición teórica está en 273 cm^{-1} [112, 113], presenta una intensidad mucho menor que el modo LO, y sólo se observa en los espectros del material de partida y de los nanohilos, estando además desplazado (en 261 y en 281 cm^{-1} , respectivamente). El cambio en la posición de estos picos de unas estructuras a otras se asocia a tensiones, mientras que el incremento de anchura de los picos proviene del desorden dentro del material [97]. Un incremento en la anchura de los picos raman es lo que sucede en el caso del material de partida y en los nanohilos (figura 3.15d). En el primer caso el desorden procede de la forma de preparación

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

del material, a partir del prensado del ZnS en polvo, lo que genera tensiones en el interior de la muestra. En el caso de los nanohilos, el desorden proviene de la presencia de una gran densidad de defectos planares, en especial faltas de apilamientos, como se vio en las medidas de TEM. Sólo en el caso de las nanocintas, aparece un pico a una frecuencia ligeramente menor que la del modo LO, en unos 337 cm^{-1} (figura 3.15d). Este modo se adscribe a fonones ópticos superficiales (SO) [111]. El modo SO será más importante cuanto menor sea el tamaño de la estructura, lo que explica por qué se ve en el espectro de las nanocintas y no en el de las micro-barras. En los nanohilos, puede estar enmascarado por anchura del pico LO.

El resto de picos que se observan se asocian a modos de 2 fonones fuera del centro de la zona de Brillouin. En general, se observa un incremento de la intensidad de estos modos en muestras con desorden en la red cristalina [114-116], debido a que la ruptura de simetrías relaja las reglas de selección para los modos raman. En el caso del material de partida y de los nanohilos, el desorden provoca la activación de un gran número de modos, muchos de los cuales no se han logrado identificar. En cambio, en las cintas y las micro-barras, los modos de 2 fonones son muy similares a los presentados en otros estudios, tanto de material masivo [113, 117] como en escala nanométrica [111, 115, 116], lo que indica una mejora de la cristalinidad en estas estructuras. En estas estructuras se pueden identificar tres regiones en las que aparecen modos de dos fonones. La primera, localizada entre 150 y 220 cm^{-1} , se asocia a réplicas de dos fonones acústicos. Entre 360 y 460 cm^{-1} aparecen los modos que combinan fonones acústicos y ópticos. Por último, entre 600 y 700 cm^{-1} se encuentran las réplicas de dos fonones ópticos. Las adscripciones de todos los picos que se han podido identificar se recogen en la tabla 3.1. Como estos fonones pertenecen a distintos puntos de la zona de Brillouin de la estructura wurtzita, se presenta en la figura 3.16 un esquema de dicha zona, con los puntos de alta simetría marcados en ella. El centro de la zona de Brillouin se representa por la letra Γ .

Los espectros de raman resonante de las estructuras se han medido usando como fuente de excitación un láser de 325 nm . La energía de este láser (3.81 eV) es muy próxima a la de la banda de energía prohibida del ZnS (3.77 eV). Tal

3.3 Espectros de raman

Posición en cintas	Posición en barras	Asignación (zinc-blenda)
155	155	Procesos de dos fonones [112] 2TA (a partir de datos de zinc-blenda [118])
176	176	Procesos de dos fonones [112] 2TA (a partir de datos en zinc-blenda [118, 119]) Diferente punto de simetría que el anterior
216	216	$2LA_{M-K}$ [119, 120]
337	–	SO [111]
348	348	LO [111-113]
395	395	$(TO+TA)_{M-L-H}$ [120]
418	418	$(LO+TA)_{L,M}$ [120]
447	443	$(LO+LA)_{L,M}$ [120]
615	615	$2TO_{L-K-H}$ [120]
639	638	$(LO+TO)_{H,M,L}$ [120]
669	669	$2LO_{K-H}$ [111, 120]

Tabla 3.1: Asignación de los picos raman en la literatura.

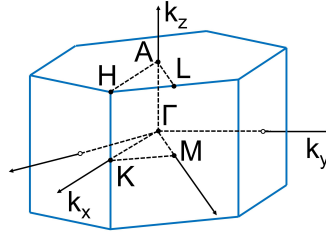


Figura 3.16: Zona de Brillouin para una celda hexagonal.

y como se ha observado en otros trabajos, en los espectros aparecen los modos de fonones ópticos longitudinales (LO) y sus réplicas (n-LO). Las picos están en posiciones similares a las observadas en ZnS masivo [101], en 349, 699 y 1047 cm^{-1} . A pesar de la densidad de defectos planares observados en las medidas de TEM, obtenemos réplicas de los modos LO hasta orden 3 e incluso 4 tanto en nanohilos como en nanocintas y en micro-barras (figura 3.17a). Al igual que en el caso de los espectros de raman no resonante, se ha observado una reducción de la anchura así como de la asimetría a bajas frecuencias de los picos raman al pasar del material de partida a nanohilos y a nanocintas (figura 3.17b). De nuevo,

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

este efecto se asocia a una reducción del desorden en la red cristalina del ZnS al corresponder a estructuras obtenidas a mayor temperatura [97].

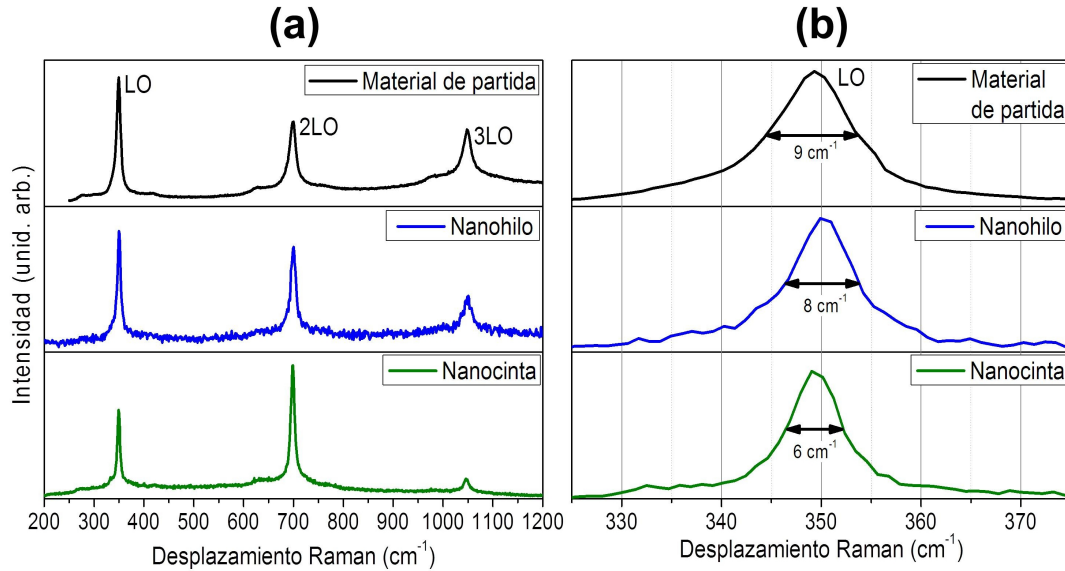


Figura 3.17: (a) Comparativa del espectro raman resonante obtenido en el material de partida, en nanohilos y en nanocintas.(b) Reducción de la anchura y de la asimetría a bajas frecuencias del pico LO al aumentar la temperatura de crecimiento de las estructuras.

Otra característica de los espectros raman resonantes es que al aumentar la temperatura de crecimiento (mayor en nanocintas que en nanohilos) se observa un aumento de la intensidad relativa del pico 2LO frente al pico LO. Un dominio de picos asociados a 2 o más fonones se ha observado en muestras de ZnO altamente dopadas [121, 122]. En estos trabajos se observa que el incremento en la densidad de electrones provoca un aumento de la intensidad relativa de modos de alto orden. La alta densidad de electrones y de impurezas dopantes provoca cambios en las colas de las bandas de valencia y conducción, lo que permite que se produzca un fenómeno de resonancia entre ciertos niveles energéticos nuevos y los fotones dispersados (lo que se conoce como resonancia de salida [98]). De esta forma, los fotones dispersados por n-LO que mejor se ajusten a dichos niveles energéticos presentan una mayor intensidad raman. Estas observaciones se pueden extrapolar al caso de nuestro material, teniendo en cuenta que cambios en la energía de la

banda prohibida, producidos por cambios de fase o por la presencia de niveles de defectos nativos cercanos a los borde de las bandas de valencia y conducción, pueden provocar fluctuaciones en la densidad de estados de estas bandas que favorezcan la resonancia de un modo n-LO u otro. Recordando que el material de partida se encuentra en fase zinc-blenda ($E_g=3.72$ eV) y las nanocintas están en fase wurtzita ($E_g=3.77$ eV), el cambio del dominio del modo LO al modo 2LO evidencia un cambio en la anchura de la banda prohibida asociada a diferentes estructuras cristalinas y de defectos.

En los espectros raman resonante de las nanocintas se observa un cambio en la intensidad relativa de los primeros modos LO al cambiar la orientación de las cintas con respecto a la dirección de polarización lineal del láser. Dichas geometrías de medida se esquematizan en la figura 3.18a. Tanto en las cintas con bordes lisos como en las cintas con bordes dentados (figura 3.18b,c) se observa que el cociente 2LO/LO es máximo cuando la polarización del láser es paralela al eje de crecimiento de la cinta (2LO/LO=1.98 para las de bordes lisos y 2LO/LO=4.44 para las de borde dentado), mientras que dicho ratio es mínimo cuando la polarización es perpendicular (2LO/LO=0.45 para las de bordes lisos y 2LO/LO=0.53 para las de borde dentado). Este efecto de forma se puede asociar con una reducción del campo eléctrico local dentro de la estructura cuando el campo incidente es perpendicular al eje largo [123]. La reducción del campo eléctrico local lleva a una disminución del efecto raman resonante, que se produce para los fonones ópticos longitudinales por interacción de Fröhlich.

Por otro lado, al comparar los resultados obtenidos en cintas con bordes lisos (figura 3.18a) con cintas de borde dentado con la misma anchura (figura 3.18b), se observa un mayor cociente 2LO/LO máximo en las cintas dentadas (2LO/LO=4.44 frente a 2LO/LO=1.98). Este segundo efecto se puede deber a las diferentes susceptibilidades eléctricas que presenta el ZnS a lo largo de los ejes a y c . A partir de los valores aportados en [98] para la permitividad eléctrica ($\varepsilon_{r,a}=8.5$ y $\varepsilon_{r,c}=5.1$), la susceptibilidad a lo largo de ambos ejes es de $\chi_{e,a}=7.5$ y $\chi_{e,c}=4.1$ (ya que $\chi_e = \varepsilon_r - 1$). A partir de estos valores se deduce que un campo eléctrico produce mayor polarización de la nube electrónica en la dirección perpendicular al eje c que en la dirección paralela. A mayor polarización, mayor interacción

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

de los modos en dicha dirección con la luz [98], lo que incrementa la intensidad de los modos de raman resonante que sean más favorables. De esta forma, en las cintas de borde dentado, la dirección del eje largo es perpendicular al eje c, con lo que la intensidad del modo resonante 2LO (más cercano a la condición de resonancia de salida para la estructura de bandas del material, como se vio en párrafos anteriores) es aún mayor para este tipo de cintas.

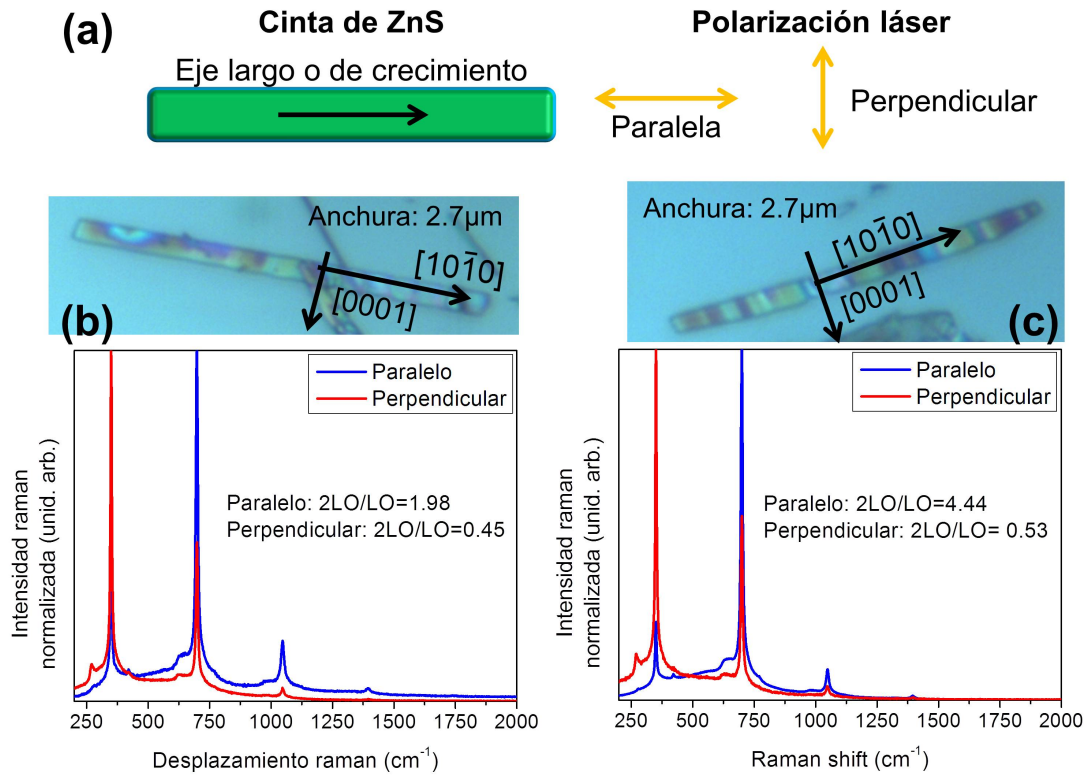


Figura 3.18: Imágenes ópticas y cambio con la orientación de los espectros raman en: (a) cinta con bordes lisos y (b) cinta con bordes dentados.

3.4. Medidas de absorción

Las medidas de absorción realizadas en las micro- y nanoestructuras de ZnS puro van a aportar información sobre niveles energéticos que aparezcan en la banda de energía prohibida del semiconductor, así como de la energía de dicha banda

prohibida. Se ha estudiado la absorción tanto para nanohilos como nanocintas.

Los espectros de absorción recogidos en nanohilos y en nanocintas se presentan en la figura 3.19. En estos espectros se pone de manifiesto la diferencia en la estructura de defectos descrita ya en secciones anteriores. Mientras en las nanocintas se observa claramente el incremento abrupto en la absorción asociado a transiciones banda a banda, en los nanohilos el incremento de la absorción es más suave y comienza a menores energías. Esto indica que en los hilos hay una mayor cantidad de defectos que introducen niveles en la banda de energía prohibida del ZnS.

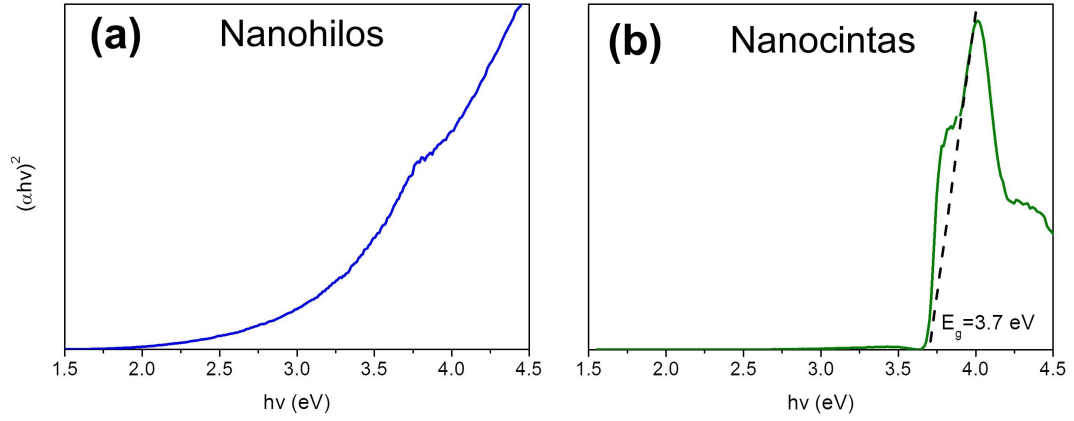


Figura 3.19: Representación de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$, siendo α la absorción del material, para: (a) nanohilos; (b) nanocintas.)

A partir del espectro de absorción de las cintas se obtiene una estimación de la energía de la banda prohibida, teniendo en cuenta que $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$. Dibujando una línea paralela a la pendiente de la curva de absorción medida, el valor de E_g es el corte de dicha recta con el eje de abscisas. Se obtiene que E_g es 3.7 eV, valor similar al que aparece en la literatura para el ZnS [3].

En la absorción de las nanocintas se observa un hombro sobre la curva de absorción asociada a transiciones banda a banda. Este hombro está relacionado probablemente con transiciones entre niveles de donores o aceptores poco profundos y las bandas de valencia o conducción, respectivamente. Estas transiciones ocurren a una energía de fotones incidentes que verifique: $h\nu > E_g - E_i$, siendo

E_i la energía de enlace de la impureza donora o aceptora [91, 124]. La transición entre un nivel de defecto y la banda de valencia o conducción involucra en general toda una banda de niveles, con lo que estas transiciones dan lugar a bandas de absorción. Como su energía es cercana a la de la transición banda-banda, la absorción asociada a impurezas poco profundas se manifiesta como un hombro en el espectro de absorción, con un valor umbral de $E_g - E_i$ para que comience la absorción.

3.5. Catodoluminiscencia

En este apartado se va a analizar la luminiscencia de las diferentes estructuras de ZnS crecidas. Se verá como la diferente estructura de defectos de nanohilos y nanocintas induce distintas emisiones luminiscentes. Por otro lado, las nanocintas y las micro-barras presentan fosforescencia, es decir, que después de ser iluminadas con luz suficientemente energética siguen emitiendo durante unos segundos tras haber interrumpido la excitación. Se presentarán medidas de CL resueltas en tiempo y espacialmente, así como su evolución con la temperatura, para estudiar la naturaleza de las distintas emisiones. De esta forma se podrá obtener información sobre los niveles energéticos del material involucrados en la emisión luminiscente.

Antes de empezar a analizar la catodoluminiscencia (CL) de las estructuras de ZnS crecidas, se estudia la emisión del material de partida, para poder analizar el cambio que se produce en la luminiscencia tras el tratamiento térmico. El espectro de CL del ZnS sin tratar se muestra en la figura 3.20a. Se observa una banda de emisión muy ancha, que cubre casi todo el rango visible, y cuyo máximo se encuentra en el naranja (aproximadamente en torno a 1.8 eV). No aparece emisión cercana al borde de banda. También se ven algunos hombros a lo largo de la curva de emisión que pueden dar una idea de las posiciones de las emisiones de defectos que forman esta banda compleja. Usando estos hombros como guía, se ha realizado la deconvolución de la curva a gaussianas, mostrada en la figura 3.20a. Las bandas están centradas en 3.2 eV, 2.8 eV, 2.6 eV, 2.3 eV, 2.0 eV y 1.8 eV.

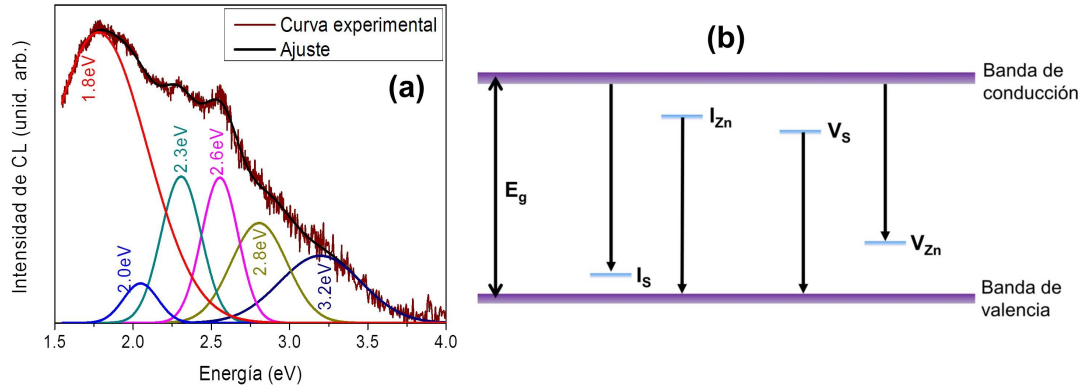


Figura 3.20: (a) Catodoluminiscencia del ZnS de partida, sin haber sido sometido a ningún tratamiento térmico. Se presenta junto al espectro la deconvolución a gaussianas. (b) Diagrama de niveles introducidos por defectos nativos del material, a partir de [125]. I_S = intersticial de S; I_{Zn} = intersticial de Zn; V_S = vacante de S; V_{Zn} = vacante de Zn.

Se han encontrado numerosos orígenes para estas bandas en la literatura, todos ellos asociados a defectos nativos en el material. Un esquema aproximado de dichos niveles se presenta en la figura 3.20b. La banda en 3.2 eV se ha atribuido a átomos de S en posiciones intersticiales [126]. La banda en 2.8 eV se ha relacionado tanto con vacantes de S [126] como con vacantes de Zn [127]. En 2.6 eV suele aparecer la emisión auto-activada del ZnS [128], cuyo origen se asocia a la transición entre un nivel donador poco profundo y un nivel aceptor producido por una vacante de Zn junto con un átomo donador. La emisión en 2.3 eV se ha relacionado con niveles profundos producidos por impurezas como Au [129] o Cu [130], así como a defectos nativos como vacantes de Zn [131, 132] o vacantes de S [133] y sus diferentes estados de carga. En este caso, de acuerdo con la baja proporción de impurezas metálicas que se encuentran en el material de partida (menos de 200ppm (con Al, Na, Ca, Mg) según la hoja de especificaciones) es más probable que la banda verde esté asociada a estados de vacantes, si bien las impurezas no pueden ser completamente descartadas. Por último, las bandas en la región naranja (2.0 y 1.8 eV) se pueden asociar con niveles profundos de impurezas [134], que pueden ser introducidos por ejemplo por impurezas de O [135] o por impurezas de Cu [12].

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

Las medidas de CL realizadas sobre las estructuras obtenidas revelan una gran influencia de la morfología en las propiedades luminiscentes, probablemente relacionado con la diferencia de temperatura de depósito a la que se obtienen, lo cual produce distintas estructuras de defectos, como se ha mencionado en las medidas de TEM y Raman. En la figura 3.21a podemos ver una comparativa de los espectros típicos de CL medidos a temperatura ambiente. Lo primero que se observa es que la emisión cambia drásticamente con respecto a la del material de partida. Para los nanohilos, la emisión azul auto-activada en 2.6 eV pasa a ser dominante. En cambio, para las nanocintas y las micro-barras se tiene un dominio de la emisión verde en 2.4 eV. En el espectro tomado en las estructuras intermedias entre hilos y cintas se observa que aparece una combinación de ambas bandas. En el espectro de la figura 3.21 se han marcado con líneas rojas los hombros de la emisión de estructuras intermedias que se corresponden con los máximos de las bandas en 2.6 y 2.4 eV. Nuevamente, no se observa emisión cercana al borde de banda en ninguno de los espectros.

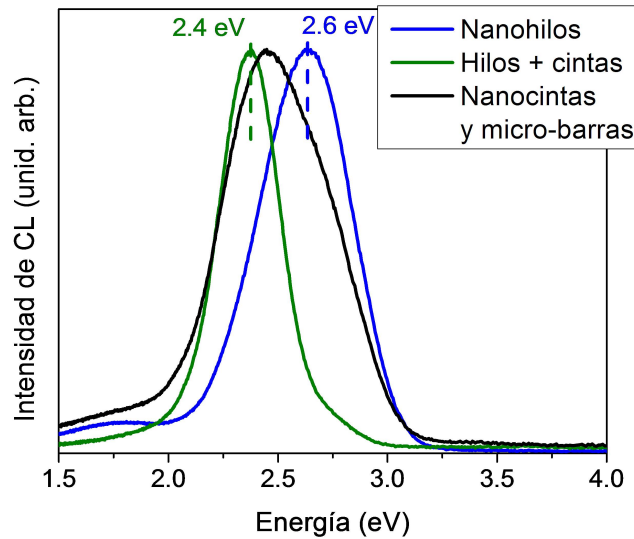


Figura 3.21: Espectros típicos de catodoluminiscencia para nanohilos, estructuras intermedias entre hilos y cintas, nanocintas y micro-barras.

La emisión luminiscente de las nanocintas y especialmente de las micro-barras persiste durante unos segundos tras haber cesado la excitación que la provocó.

Este fenómeno de fosforescencia no se observa sólo al excitar con un haz de electrones (CL), sino que basta una fuente de luz blanca (por ejemplo una linterna) para que la fosforescencia se haga evidente. La emisión, en concordancia con lo observado en los espectro de CL, está en la región verde, lo cual se ve también al tomar imágenes ópticas de la estructura sin ningún tipo de iluminación tras haber sido excitada, como en la micro-barra de la figura 3.22.

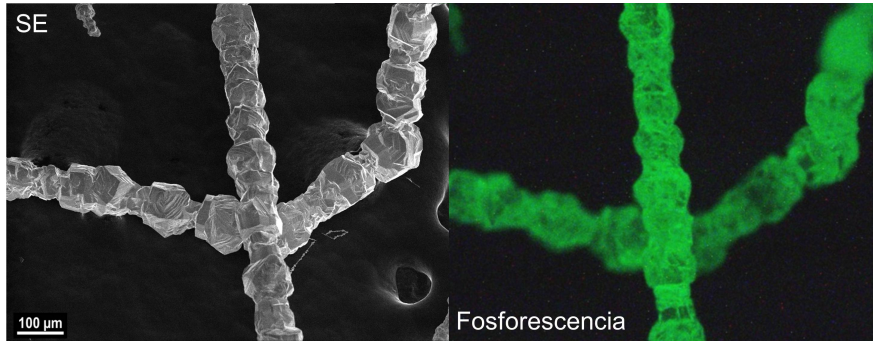


Figura 3.22: Imagen de SE de una micro-barra, junto con su emisión de fosforescencia.

Se han realizado medidas de CL con resolución temporal para estudiar más en detalle la naturaleza de las bandas en 2.6 y 2.4 eV observadas en las estructuras. Como se indicó en la sección de catodoluminiscencia del capítulo de las técnicas experimentales, la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra modifica la población de los niveles de energía del semiconductor, volviendo los electrones a sus estados de equilibrio por medio de procesos de recombinación, relajación o captura. Cada centro de recombinación presenta un tiempo de vida, es decir, un tiempo para volver al equilibrio diferente. De esta forma, realizando medidas de CL con resolución temporal se estudia más en detalle la naturaleza de las bandas en 2.6 y 2.4 eV observadas en las estructuras. Las curvas de decaimiento para ambas bandas se muestran en la figura 3.23. La banda verde de nanocintas y barras fosforescentes presenta el mismo comportamiento. A partir de las curvas de decaimiento de la intensidad de CL y ajustando a curvas exponenciales del tipo:

$$I_{CL} \propto \sum_i \exp(-t/\tau_{CL,i}) \quad (3.1)$$

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

se estiman los tiempos de vida de las emisiones (figura 3.23). Para la emisión de 2.6 eV sólo se obtiene un tiempo de vida de unos 250 μs . En cambio, la banda verde es compuesta y está formada por al menos tres componentes con tiempos de vida de 400 μs , 4.0 ms y 25 ms, aproximadamente. Esta última componente es la que da lugar al fenómeno de fosforescencia observado en las micro-barras, y que también está presente en las nanocintas.

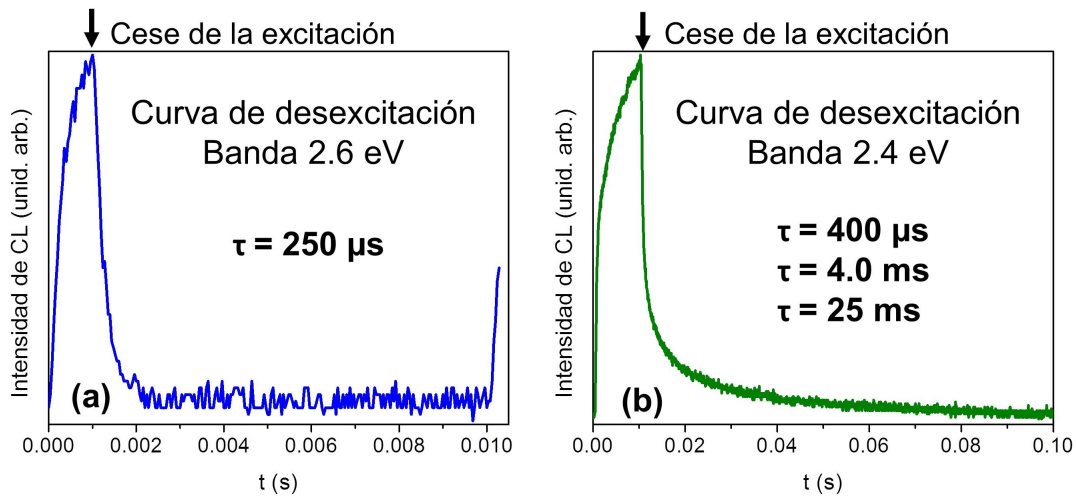


Figura 3.23: Curvas de desexcitación de las bandas de CL en: (a) 2.6 eV y (b) 2.4 eV. La temperatura de medida es 300K.

Al bajar la temperatura de medida de los espectros de CL se puede obtener más información sobre la naturaleza de las bandas que se ven a temperatura ambiente, así como intentar resolver nuevas bandas. En la figura 3.24a se recogen los espectros medidos a temperatura de nitrógeno líquido en nanohilos, nanocintas y barras fosforescentes. Mientras que en nanohilos y nanocintas casi no se observan cambios, en las barras sí se observan cambios importantes, donde vuelven a aparecer bandas en 1.8 y 2.8 eV, además de observarse por primera vez emisión cercana al borde de banda, en torno a 3.6 eV.

El descenso de la temperatura de medida también revela diferencias de comportamiento entre las bandas azul y verde. Mientras que la banda azul en 2.6 eV aumenta su intensidad conforme la temperatura descende, figura 3.24b, la banda verde en 2.4 eV reduce su intensidad al bajar la temperatura de medida,

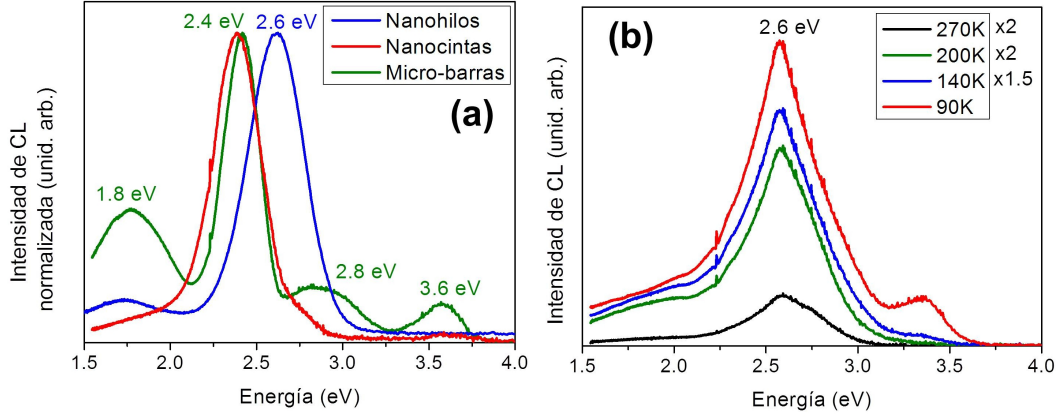


Figura 3.24: (a) Espectros típicos de catodoluminiscencia a temperatura de nitrógeno líquido para nanohilos, nanocintas y micro-barras. (b) Evolución de la banda azul celeste en 2.6 eV con la temperatura de medida.

figura 3.25a. El comportamiento de la banda azul es el típico descrito por modelo de la coordenada configuracional [10], explicado en el capítulo del método experimental, según el cual la intensidad de una banda de emisión aumenta al bajar la temperatura según la ecuación:

$$I_{CL} = I_0 / (1 + A * \exp(-E_a/kT)) \quad (3.2)$$

Del ajuste a esta curva se obtiene una energía de activación para la banda en 2.6 eV de aproximadamente 53 meV. También se ha medido su tiempo de vida y no se observan diferencias con respecto al obtenido a temperatura ambiente. Sin embargo, al medir la curva de decaimiento a temperatura de nitrógeno líquido de la banda verde, se observa sólo una componente de 230 μ s en vez de tres (figura 3.25b), lo que indica que hay dos componentes de la emisión verde que se bloquean al bajar la temperatura de medida, lo que reduce la señal total de esta banda.

Este comportamiento atípico de la banda verde en 2.4 eV con la temperatura se puede asociar a que algunas de sus componentes estén relacionadas con trampas para portadores de carga en el material. A temperatura ambiente, la energía térmica es suficiente para conseguir que los portadores escapen de las trampas, aunque con menor velocidad de lo que escapan de otros niveles, haciendo que

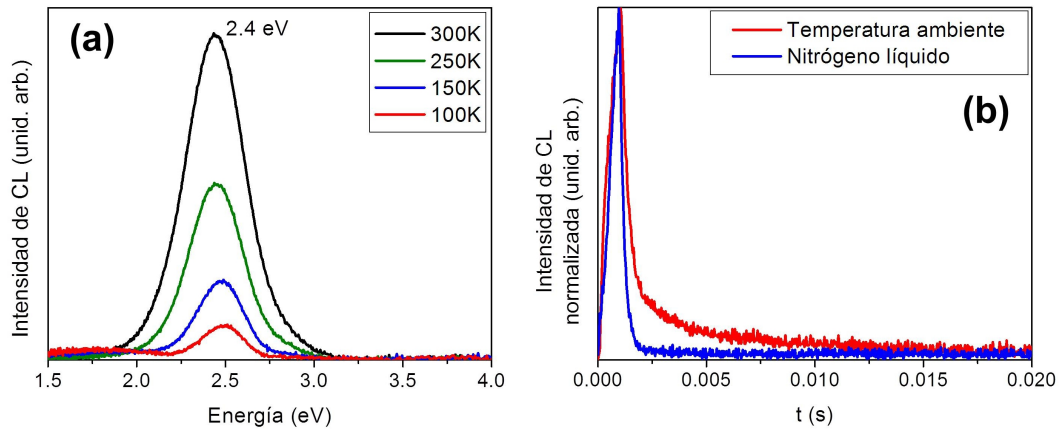


Figura 3.25: (a) Evolución de la banda verde en 2.4 eV con la temperatura de medida. (b) Comparativa de la curvas de decaimiento a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido para la banda verde

el material siga emitiendo luz una vez ha cesado la excitación (ver figura 3.26), produciéndose así el fenómeno de fosforescencia. En cambio, a temperatura de nitrógeno líquido disminuye la energía térmica, con lo que los portadores no pueden escapar, reduciéndose la intensidad de emisión luminiscente al desaparecer las emisiones asociadas a dichas trampas [91].

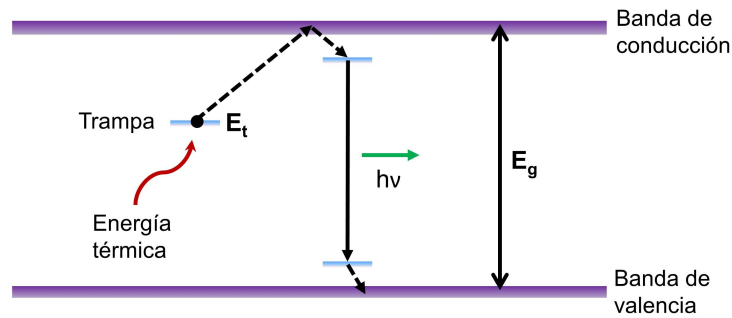


Figura 3.26: Diagrama de niveles en el que una trampa para electrones libera un portador gracias a la energía térmica, el cual se recombina radiativamente en una transición donador-aceptor.

Para estudiar la distribución de defectos radiativos en las estructuras se han realizado medidas de CL con resolución espacial. En las imágenes de CL de na-

nohilos y nanocintas se ha observado una distribución uniforme de la luminiscencia. En cambio, las barras fosforescentes presentan zonas con distinta intensidad de emisión (figura 3.27). Se han localizado dos tipos de contrastes. El primero, que se puede ver en las regiones marcadas con 1 de la figura 3.27, no presenta una geometría regular definida, y parece proceder de las zonas de unión entre diferentes regiones cristalinas, con lo que puede estar asociado a defectos radiativos concentrados en fronteras entre cristales con diferentes orientaciones. El segundo, marcado con 2 y 3 en la figura, consiste en una serie de anillos, generalmente perpendiculares al eje de crecimiento de la estructura. Este contraste puede estar asociado a defectos planares (maclas, faltas de apilamiento...) o a defectos de la atmósfera de Cottrell con niveles radiativos asociados, tal y como se ha observado en otros semiconductores [50, 136].

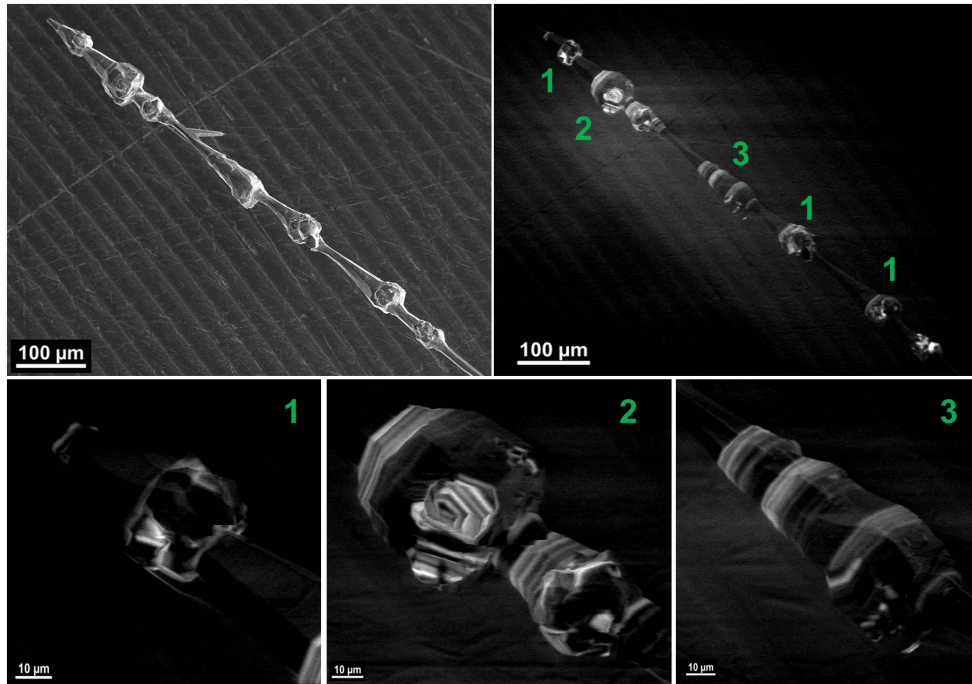


Figura 3.27: Imágenes de CL a temperatura ambiente de las micro-barras fosforescentes.

Los espectros de CL en las zonas más brillantes y en las zonas más oscuras de la barra se muestran en la figura 3.28a. Las diferencias más notables observadas

Capítulo 3. Micro- y nanoestructuras de ZnS

son una reducción de la intensidad total de emisión junto con una disminución de la emisión verde en 2.4 eV con respecto al resto de emisiones de defectos y del borde de banda. Esto nos indica que los defectos asociados a algunas de las componentes de la banda en 2.4 eV se concentran en los engrosamientos de la barra (de aspecto policristalino) y en los defectos planares de dichas barras. Además, dichos defectos son los asociados al fenómeno de la fosforescencia, ya que se observa el mismo tipo de contraste al recoger la imagen de fosforescencia (figura 3.28b,c), excitada con un láser azul de $\lambda=400\text{nm}$. Por otro lado, las zonas con menor emisión presentan una menor densidad de defectos radiativos, y no contribuyen a la emisión de fosforescencia (figura 3.28c), y al excitarlas con el láser azul presentan una emisión desplazada hacia el violeta (figura 3.28b, marcado con flechas violetas), es decir, hacia el borde de banda del ZnS.

También se observa un desplazamiento hacia menores energías (de 3.7 a 3.6 eV) de la emisión cercana al borde de banda sobre las zonas brillantes (figura 3.28a, recuadro). Este desplazamiento se puede asociar con un incremento de la intensidad relativa de bandas de emisión relacionadas con niveles de defectos cercanos a las bandas de valencia o conducción. En otros sistemas, estas bandas cercanas a la emisión del borde de banda se adscriben a la presencia de dislocaciones asociadas a las faltas de apilamiento [136, 137].

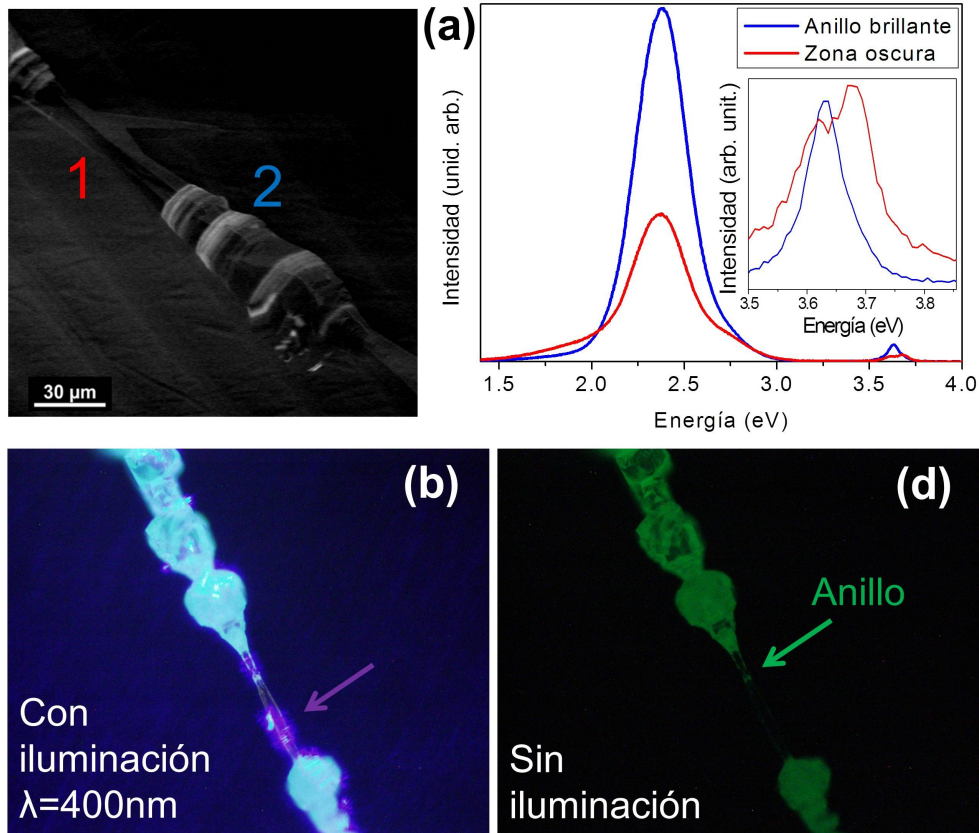


Figura 3.28: (a) Imagen de CL junto con los espectros medidos sobre zonas brillantes y sobre zonas oscuras. Imágenes ópticas de una barra emitiendo luz: (b) durante la excitación con un láser azul y (c) después que la excitación ha cesado.

3.6. Medidas de REBIC

Con las medidas de REBIC se pretende estudiar si existe algún tipo de carga eléctrica asociada a los defectos que producen la distribución espacial de la luminiscencia observada en el apartado anterior. Ya se ha observado en otros sistemas semiconductores que en torno a defectos tales como dislocaciones, faltas de apilamiento o maclas se acumulan defectos puntuales (lo que se conoce como atmósfera de Cottrell), que si llevan una carga asociada pueden producir una barrera de potencial en torno al defecto lineal o planar. Un esquema de dicha barrera de potencial para los portadores se presenta en la figura 3.29a. Esta barrera provoca en las medidas de REBIC un contraste claro-oscuro en torno a

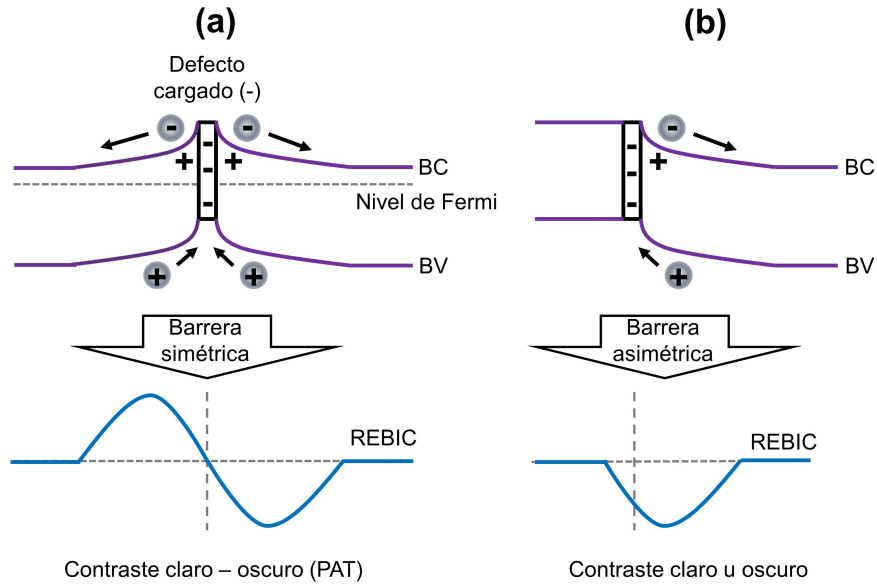


Figura 3.29: (a) Esquema de una barrera de potencial simétrica creada por un defecto cargado negativamente, junto con el contraste REBIC que produce. (b) Barrera de potencial asimétrica y su contraste REBIC.

los defectos (contraste "peak and trough", PAT). Si la barrera de potencial es asimétrica (o se está aplicando un voltaje adicional) el contraste será sólo claro u oscuro (figura 3.29b).

Las medidas de REBIC realizadas sobre micro-barras fosforescentes se recogen en la figura 3.30, junto con sus imágenes de SEM. El contraste que se observa en las imágenes de REBIC es similar al obtenido en las imágenes de CL (figura 3.27), es decir, máximos de intensidad en torno a fronteras de conexión entre diferentes cristales. Los contrastes claros y oscuros que aparecen en REBIC sugieren que los defectos que producen la emisión luminiscente de estas estructuras son eléctricamente activos, debido seguramente a la migración hacia los defectos planares de defectos puntuales nativos con carga del material [136].

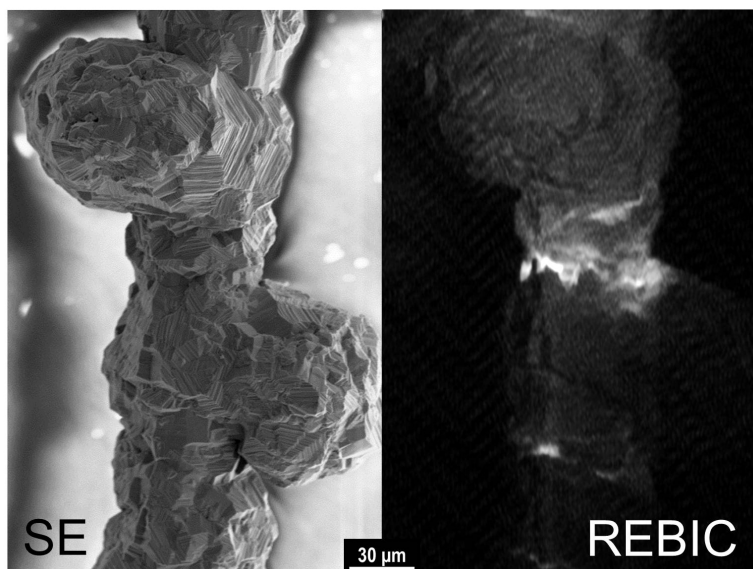
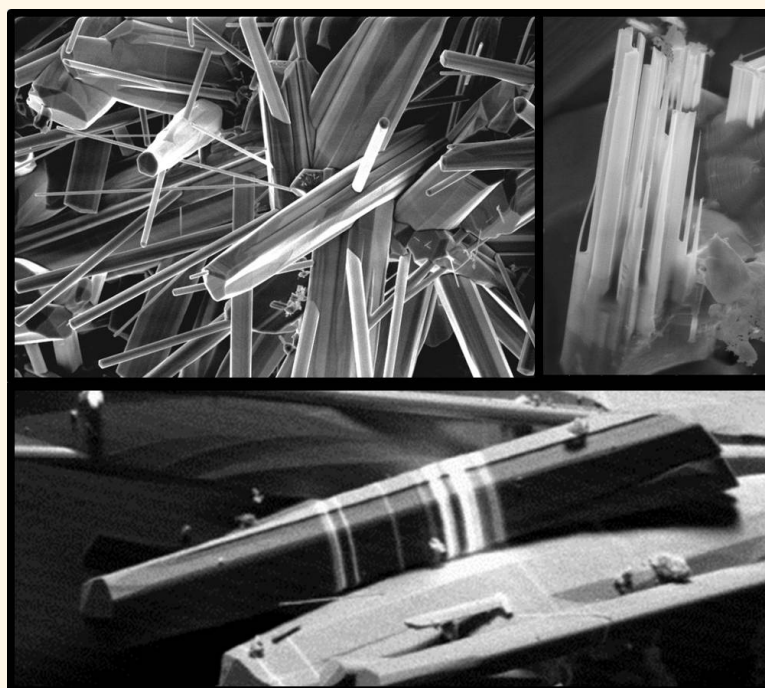


Figura 3.30: Imagen de REBIC realizada en una micro-barra, junto con su correspondiente imagen de SE.

Capítulo 4. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al



Abstract. Wurtzite Al doped ZnS elongated micro- and nanostructures have been obtained by a vapour-solid (VS) method. Structures in the micro-range are columns and rods and in the nano-range are rods, needles and plates. The differences in morphology, size and amount of Al incorporated are related to the nucleation process. Luminescence measurements show an increase of the emission related to the band edge associated with Al doping. Correlated CL and REBIC images reveal the presence of charged planar defects and a non-uniform spatial distribution of the defect emission in the structures, with a compensation of the native defects states as the Al content increases.

4.1. Introducción

Como ya se mencionó en el capítulo de la introducción, el ZnS es un material cuya luminiscencia es muy sensible a la incorporación de determinadas impurezas, pudiendo emitir en distintos colores del rango visible dependiendo de la impureza que se incorpore. Entre las posibles impurezas, el aluminio (Al), elemento localizado en la columna IIIa de la tabla periódica, se ha venido empleando desde hace años para alterar las propiedades luminiscentes del ZnS, en combinación con otras impurezas activadoras (por ejemplo Au, Cu o Ag), actuando en estos casos como co-activador [10, 12, 13, 138].

Numerosos trabajos realizados en ZnS:Al masivo indican que la banda asociada al aluminio se localiza en la región azul del espectro visible [12, 128, 139, 140], en torno a 470 nm (2.6 eV). En muchos casos, se señala al Al como impureza relacionada con la emisión auto-activada azul celeste del ZnS [128]. Esta banda auto-activada se asocia a una transición donador-aceptor entre donador poco profundo (en el caso que nos ocupa, el aluminio) y un centro A, compuesto por una vacante de Zn adyacente a un átomo donador. Por otro lado, el Al también puede incrementar la conductividad del ZnS, ya que si se incorpora en posiciones de Zn^{2+} , al ser Al^{3+} , se comportaría como una impureza donora aportando un electrón a la banda de conducción.

El crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS ha sido el foco de estudio de muchos trabajos en los últimos años, como se indicó en el capítulo anterior. Sin embargo, hay, en comparación, muchos menos trabajos sobre estructuras de

Capítulo 4. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al

ZnS dopado con elementos de la columna-IIIa, y aún menos estudios centrados en el sistema ZnS:Al en la nanoescala. De este sistema, hay trabajos centrados en películas delgadas [141, 142], nanopartículas [143] y nanohilos [73]. También hay ejemplos de estructuras co-dopadas [74].

En este capítulo se describirá el crecimiento de columnas, barras, placas y agujas de ZnS:Al por el método VS. Como se mencionó en el capítulo 2, el material de partida está formado por una mezcla de polvos de ZnS y Al_2S_3 , el primero de la marca Sigma-Aldrich con pureza 99.99 % y el segundo de la marca Alfa Aesar con pureza 99+ %. Las muestras se etiquetan de A a C en orden creciente de contenido en Al, como se muestra en la tabla 4.1.

Muestra	% wt. de Al_2S_3	% at. de Al
A	3	1.9
B	5	3.1
C	10	6.1

Tabla 4.1: Porcentajes de dopados en el material de partida

Los tratamientos térmicos más eficaces para crecer las estructuras son los realizados a 1200 °C durante 2h. Las estructuras crecen en la muestra fuente (pastilla localizada en el centro del horno). Esta muestra está compuesta por dos pastillas de ZnS+ Al_2S_3 colocadas una encima de la otra, con un poco de material en polvo entre ellas. Además, se deposita un poco más sobre la superficie de la pastilla superior. Después de realizar el tratamiento térmico se ha encontrado una gran densidad de estructuras con diferentes morfologías, dependiendo de la zona de la pastilla sobre la que crecen.

4.2. Caracterización morfológica y estructural

La morfología de las micro- y nanoestructuras obtenidas depende de una gran variedad de parámetros como la temperatura y el tiempo de tratamiento, el sustrato empleado, etc. En el caso del ZnS dopado con Al, las diferencias más significativas se han observado al comparar la región del sustrato sobre la que aparecen las estructuras, y por tanto se asocian a diferencias en el proceso de nucleación.

4.2 Caracterización morfológica y estructural

Después del tratamiento térmico se observa que los sustratos siguen cubiertos por el material en polvo que se depositó antes de comenzar el tratamiento. Este material en forma de polvo se desprende fácilmente del resto de la muestra, por lo que se realiza su estudio de forma independiente. Por otro lado, las dos pastillas que forman la muestra sólida se pueden separar fácilmente para estudiar las estructuras que crecen en las superficies interiores. Las observaciones realizadas en el SEM indican que aparecen estructuras tanto en la superficie superior como en la inferior de la pastilla colocada encima (figura 4.1), y que estas estructuras difieren tanto en morfología como en tamaño. En concreto, se obtienen microestructuras (columnas y barras) en la superficie interior de la pastilla superior, mientras que en la superficie exterior de esa misma pastilla aparecen nanoestructuras (barras, agujas y placas). Las estructuras crecidas en cada superficie se analizarán por separado.

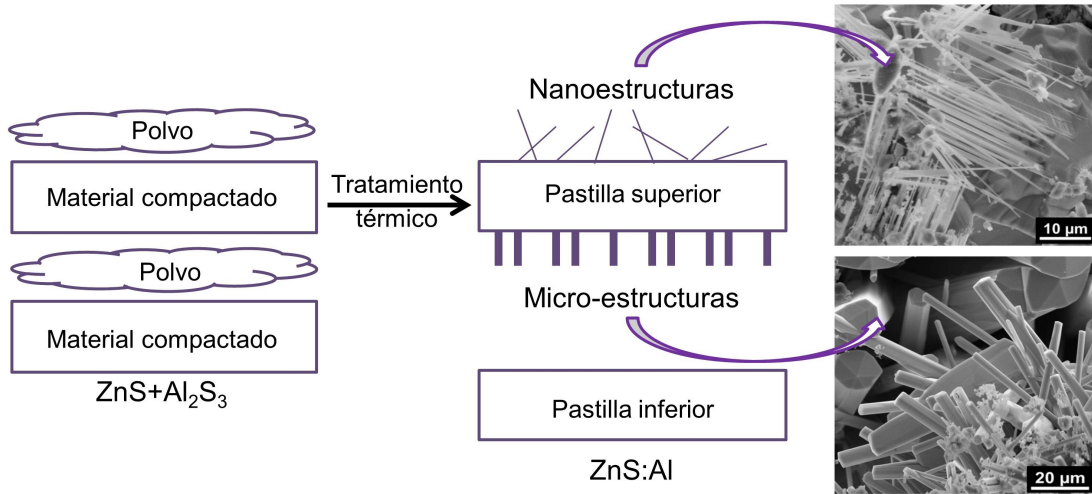


Figura 4.1: Esquema en el que se muestra la configuración utilizada para colocar las muestras con el material de partida y dónde se obtienen las estructuras de ZnS:Al una vez realizado el tratamiento térmico.

4.2.1. Micro-estructuras: columnas y barras

En primer lugar se va a estudiar la morfología de las estructuras que aparecen en la superficie interior de la pastilla superior. Las imágenes de SEM indican

Capítulo 4. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al

que toda esta superficie está cubierta de una gran densidad de estructuras de tamaño micrométrico (ver figura 4.1). Se han identificado dos tipos de morfologías, que a partir de ahora se nombrarán como micro-columnas y micro-barras. Esta diferenciación no es arbitraria, sino que atiende a las diferencias de tamaño, forma, cantidad de Al incorporado y propiedades luminescentes observadas y que serán descritas más adelante.

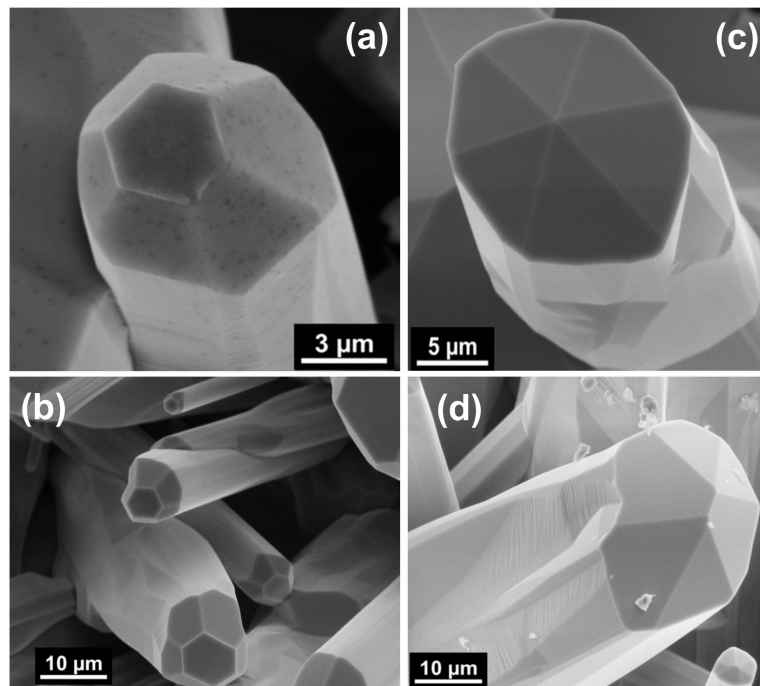


Figura 4.2: Imágenes de SE de las micro-columnas. (a)-(b) Micro-columnas con la punta truncada. (b)-(c) Columnas rematadas por pirámides de base hexagonal.

Las estructuras de mayor tamaño son columnas de sección hexagonal, con diámetros entre las 10 y las 50 micras y longitudes de cientos de micras, como las que aparecen en la figura 4.2. En las muestras con menor contenido inicial de Al (3%wt. de Al_2S_3 , muestras tipo A), se observa que la mayoría de estas pirámides están truncadas (figura 4.2a,b). Según aumenta la cantidad de Al que se añade a la mezcla inicial la punta de las pirámides se completa, como se puede ver en la figura 4.2c,d (muestras tipo B y C). Estas observaciones sugieren que la presencia del Al favorece la aparición de las pirámides acabadas en punta.

4.2 Caracterización morfológica y estructural

El segundo tipo de estructuras obtenidas entre las pastillas son barras que crecen sobre y entre las columnas, como se ve en la figura 4.3a. Los diámetros de las barras son menores que los de las columnas, entre 1 y 5 micras, presentando longitudes del orden de los cientos de micras. En cuanto a los extremos finales, se han encontrado también pirámides, tanto completas (figura 4.3b) como truncadas (figura 4.3c) y puntas (figura 4.3d,e).

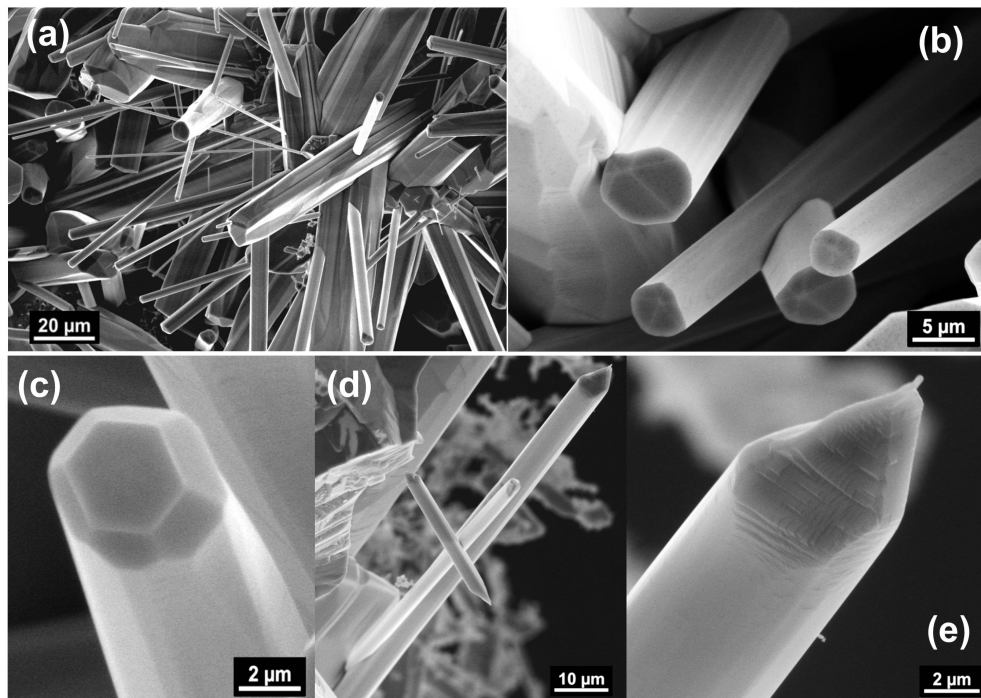


Figura 4.3: Imágenes de SE de las micro-barras. (a) Agrupación de barras creciendo sobre las columnas. (b)-(c) Barras rematadas por pirámides de base hexagonal. (d) Barras acabadas en punta. (e) Barras acabadas en punta.

Para averiguar la fase cristalina en la que se encuentra el material, se han realizado medidas de XRD. Como ya se dijo en el capítulo de las estructuras de ZnS puro, el material de partida se encuentra en la fase zinc-blenda del ZnS. Las medidas de XRD realizadas sobre el conjunto de columnas y barras indican que tienen estructura wurtzita (JCPDS card no. 36-1450, figura 4.4a). Este cambio en la estructura cristalina es consistente con la temperatura de cambio de fase del material, que se encuentra en torno a los 1020 °C. A diferencia de lo observado en

Capítulo 4. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al

las estructuras de ZnS puro, en este caso no aparece ningún pico residual asociado a la fase cúbica.

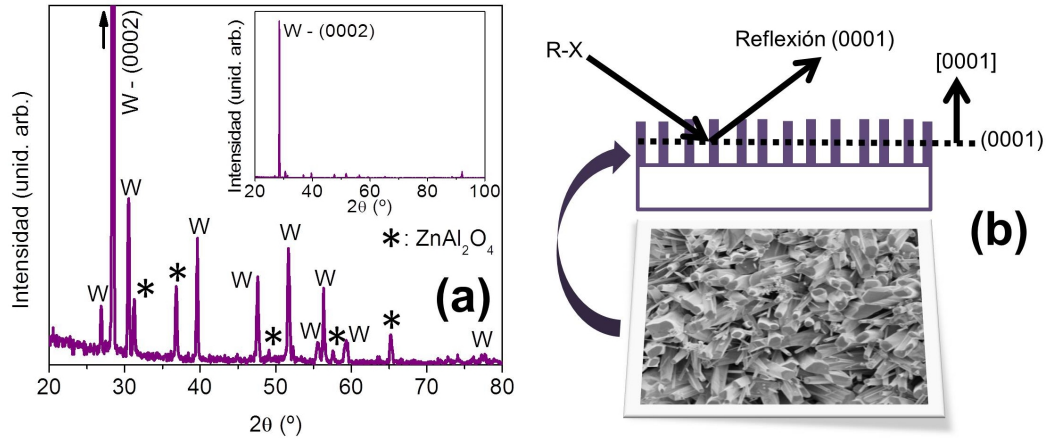


Figura 4.4: (a) Diagrama de XRD realizado sobre las micro-columnas. Los picos marcados con la letra W corresponden a la fase wurtzita del ZnS, mientras que los marcados con un asterisco se asocian al ZnAl_2O_4 . (b) Esquema de la posición en las estructuras de los planos (0001) que dan lugar al pico dominante en el patrón mostrado en (a).

La primera característica que llama la atención en el patrón de XRD de la figura 4.4a es el dominio del pico asociado a los planos $\{0002\}$, en 28.5° . El dominio de esta reflexión indica que las estructuras se encuentran bastante bien alineadas, siendo su dirección de crecimiento la $[0001]$ (figura 4.4b). Entre el resto de picos que aparecen también se han encontrado algunos asociados a los compuestos ZnAl_2O_4 y Al_2O_3 .

Para determinar dónde están localizadas las fases oxidadas que aparecen en las medidas de XRD se han realizado mapas de EDX, donde se puede ver la distribución de los diferentes elementos sobre las las estructuras. Para evitar que la señal de rayos X provenga del sustrato, se separan las estructuras y se dispersan sobre cinta de carbono para su estudio. En la figura 4.5a se muestra el mapa de EDX para una micro-estructura. En este mapa se puede ver que tanto el Zn como el S y el Al se encuentran distribuidos uniformemente, no apareciendo zonas de acumulación de Al. Por otra parte, en los espectros de EDX (figura 4.5b) tomados

4.2 Caracterización morfológica y estructural

sobre diversas estructuras no aparece el pico significativo del oxígeno (en torno a 0.525keV), sólo los picos característicos del Zn, S y Al. Por tanto, los compuestos de aluminio oxidado no se están incorporado en el cuerpo de la estructura.

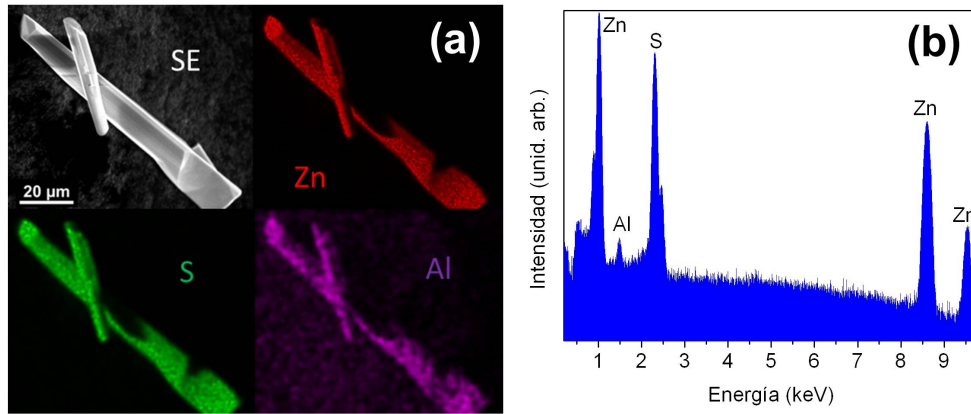


Figura 4.5: (a) Mapa de EDX en que se observa que las estructuras están compuestas únicamente de ZnS:Al. (b) Espectro típico de EDX en el que se puede ver la presencia del Al y la ausencia de oxidación (no hay pico de oxígeno).

Por el contrario, al realizar un mapa de EDX sobre el material en forma de polvo se observa que está compuesto mayoritariamente por aluminio oxidado. En el mapa de EDX de la figura 4.6a se puede ver claramente la diferencia de composición que existe entre las columnas y barras, que son de ZnS (figura 4.6b), y el material en polvo, en el que la cantidad de aluminio y oxígeno es dominante (figura 4.6c). La estequiometría entre Al y O varía de unas zonas a otras, encontrándose zonas en las que se aproxima a un valor de 2:3, característico del Al_2O_3 , así como zonas más ricas en Zn en las que la estequiometría Zn:Al:O se aproxima a 1:2:4, típico de la espinela ZnAl_2O_4 . Por tanto, el Al que no se incorpora a las estructuras se queda en el material en polvo que las rodea en forma de óxidos.

Las medidas de EDX también permiten determinar la cantidad de Al incorporado en las estructuras. Como se ha visto en otros sistemas similares [48, 144], la cantidad de Al total en una estructura no depende de la cantidad de dopante en el material de partida, sino que depende más del tipo de estructura o de la zona en la que se produce el crecimiento. En el caso de las columnas el % at. de Al se

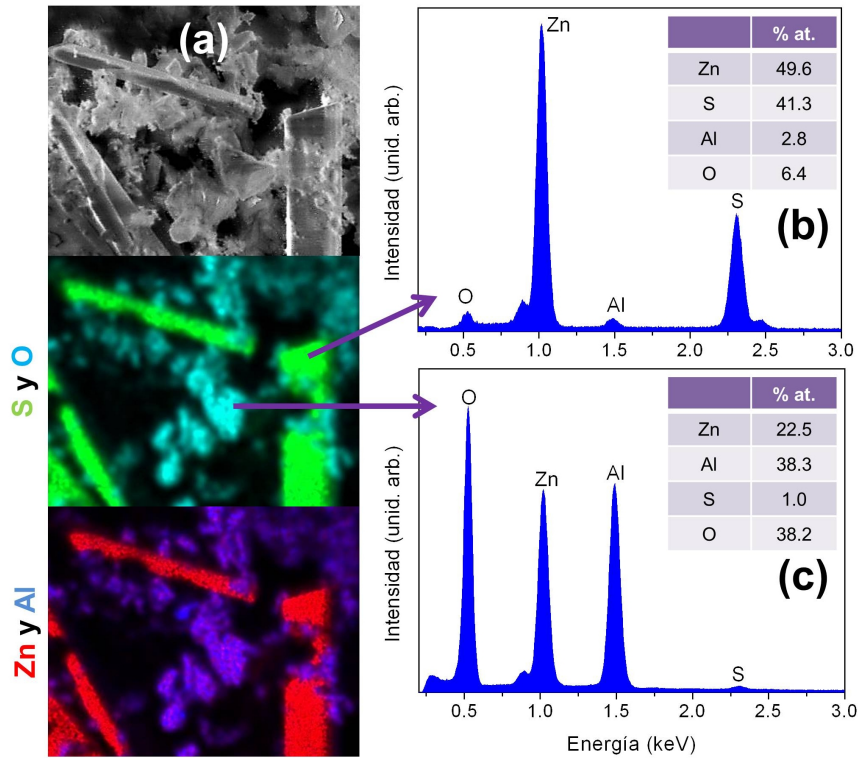


Figura 4.6: (a) Mapa de EDX en que se observa que las estructuras son de ZnS, mientras que el material en polvo está compuesto mayoritariamente de Al, O y Zn. (b) Espectro típico de EDX medido en las estructuras (la señal de oxígeno proviene del material en polvo circundante). (c) Espectro típico de EDX tomado en el material en polvo.

encuentra entre 0.4 y 1, mientras que en las barras se puede alcanzar el 1.3 % at. También se ha observado una ligera diferencia en la cantidad de Al presente en las diferentes caras de las pirámides. Como se puede ver en la figura 4.2d algunas pirámides presentan un crecimiento preferente de ciertas caras sobre otras. Las medidas de EDX indican que las caras más grandes muestran un mayor contenido de Al. En casos extremos se ha llegado a detectar una relación de 2.7:1 % at. de Al entre la mayor y la menor cara. Esta diferencia en la cantidad de Al puede producir diferentes velocidades de crecimiento, lo que lleva a la disparidad en el tamaño de las superficies [145].

Para terminar la caracterización morfológica de estas estructuras, y debido a que por su tamaño micrométrico no son aptas para ser analizadas en el TEM, se

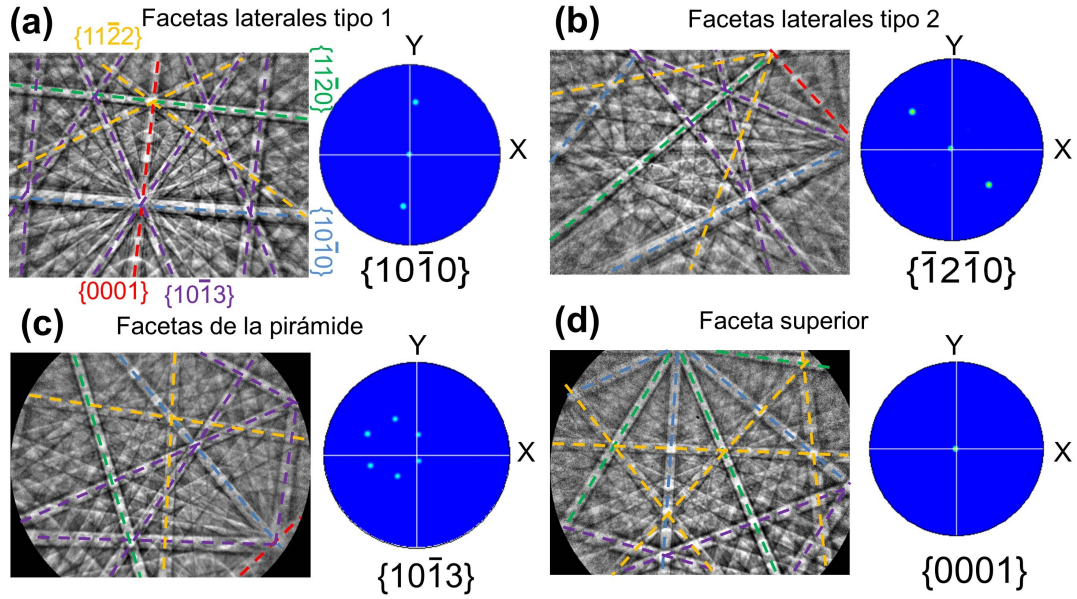


Figura 4.7: Patrones de EBSD medidos en diferentes facetas de las microestructuras: (a) y (b) superficies laterales; (c) caras de las pirámides; (d) tapa de las pirámides truncadas. La figura de polos se obtiene en el eje de zona de cada superficie, y está indicado debajo de cada diagrama polar. XY representa el plano en el que se encuentra la estructura.

han realizado medidas de EBSD en columnas y barras aisladas y bien facetadas. De esta forma se puede determinar la orientación de las caras que las forman. Los patrones de Kikuchi que se obtienen en todos los casos se pueden asociar a la estructura 2H-wurtzita del ZnS (figura 4.7). La figura polar correspondiente a cada patrón se dibuja usando el software suministrado con el detector de EBSD. De esta forma se ha podido determinar que los planos perpendiculares a la dirección de crecimiento son los de la familia $\{0001\}$, en concordancia con lo observado en las medidas de XRD. Las caras laterales están formadas tanto por planos $\{10\bar{1}0\}$ como por planos $\{12\bar{1}0\}$ (figura 4.7a y b). Los planos que forman las pirámides pertenecen a la familia $\{10\bar{1}3\}$ (figura 4.7c), mientras que las pirámides truncadas presentan planos $\{0001\}$ en su parte superior (figura 4.7d). Por tanto, de estas medidas podemos concluir que las micro-estructuras de ZnS:Al crecen a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$, con planos $\{10\bar{1}0\}$ y $\{12\bar{1}0\}$ en sus laterales y planos $\{10\bar{1}3\}$ en las caras de las pirámides, tal y como se indica en figura 4.8a. Además, los

planos $\{10\bar{1}3\}$ forman un ángulo de 30° con los planos $\{0001\}$, lo que concuerda con el ángulo medido en las pirámides en el SEM (figura 4.8b). Todas las facetas que hemos observado se encuentran entre las más favorables energéticamente en el ZnS en fase wurtzita [146].

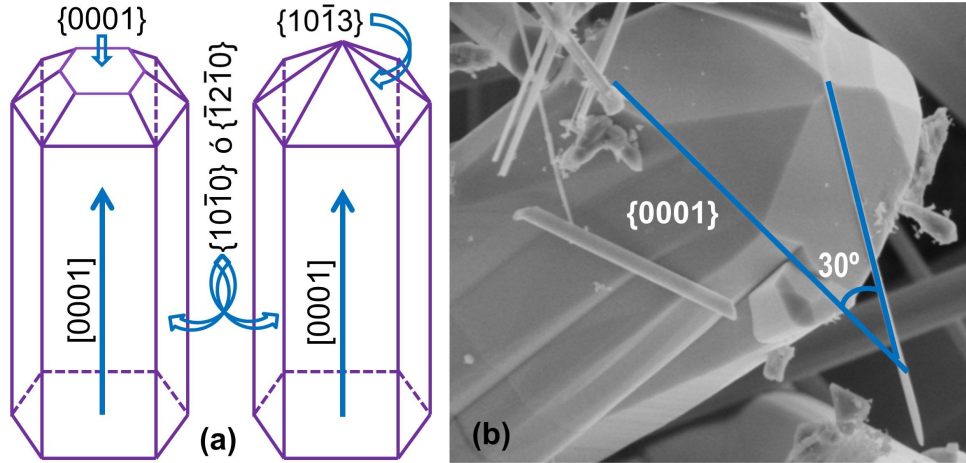


Figura 4.8: (a) Dibujo esquemático de las micro-estructuras, en donde se indica la orientación de cada superficie. (b) Imagen de SEM en la que se ha medido el ángulo que forman los planos $\{0001\}$ (perpendiculares a la dirección de crecimiento) y los planos $\{10\bar{1}3\}$ de las pirámides.

4.2.2. Nanoestructuras: barras, agujas y placas

En este apartado se va a analizar la morfología de las estructuras crecidas sobre la superficie exterior de la pastilla superior. Estas estructuras difieren de las encontradas en la superficie interior no solo en tamaño sino también en forma y relación de aspecto. Las morfologías más frecuentes son barras, agujas y placas. En general, el crecimiento de estas estructuras se inicia en puntos muy próximos entre sí, de forma que las diferentes estructuras acaban cruzándose y creando formas más complejas, como se observa en las imágenes de SEM de la figura 4.9a-d. Todas estas estructuras presentan longitudes entre las 5 y las 25 micras. Las barras tienen diámetros entre 500 nm y $2\text{ }\mu\text{m}$ y las nanoagujas entre 100 y 500nm. Las nanoplacas muestran grosores entre 60 y 500 nm y anchuras entre 600 nm y $5\text{ }\mu\text{m}$.

4.2 Caracterización morfológica y estructural

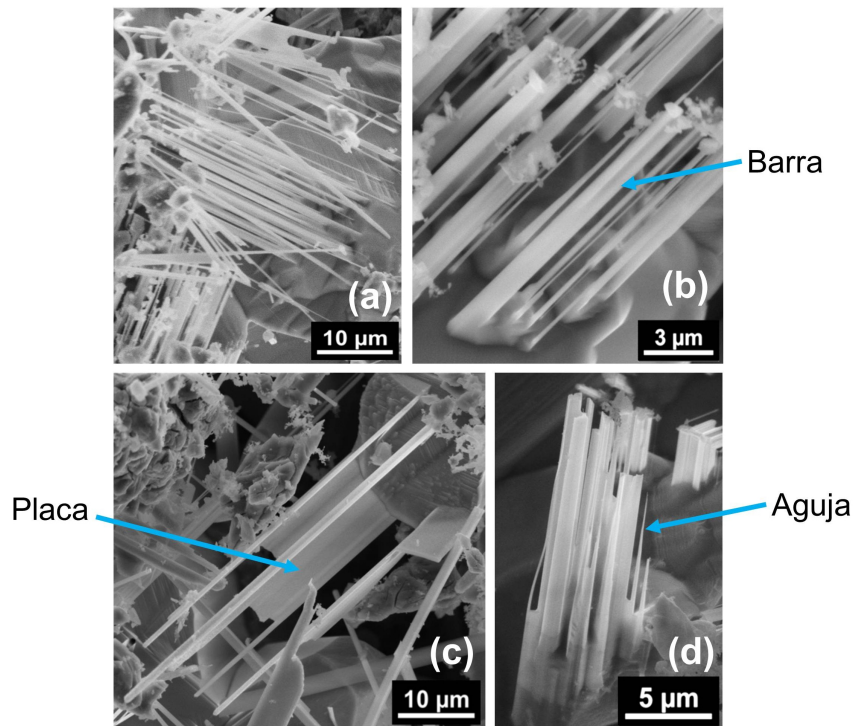


Figura 4.9: Imágenes de SE de las combinaciones de barras, agujas y placas obtenidas.

En la superficie en la que aparecen las nanoestructuras se ha observado también la formación de escalones, como los que se pueden ver en la figura 4.10a. Se ha visto que en muchos casos estos escalones se agrupan con simetría hexagonal con un agujero central, como los de la figura 4.10d. Estos escalones son claramente visibles en las muestras con menor cantidad de Al inicial (tipo A), y se van cubriendo de estructuras al aumentar el contenido de dopante (muestras tipo B y C). Este incremento en la densidad de estructuras que crecen sobre los escalones se ve claramente en la sucesión de imágenes de SEM mostrada en la figura 4.10a-c y en la figura 4.10d-f, lo que sugiere que los escalones son puntos de nucleación preferente para las estructuras. Es posible observar en algunos escalones pequeños depósitos de material, como los que aparecen en el recuadro de la figura 4.10e. Por otra parte, el crecimiento de muchas estructuras y su coalescencia cuando la densidad es elevada da lugar a las agrupaciones presentadas en la figura 4.9.

Para determinar la estructura cristalina del sustrato sobre el que crecen las

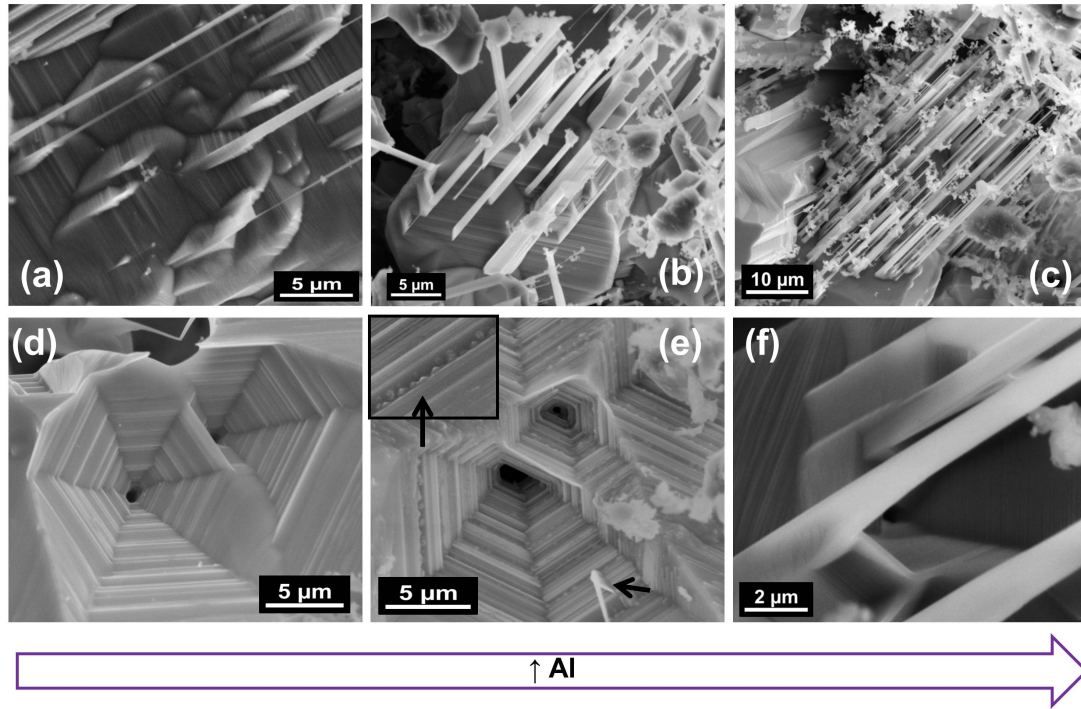


Figura 4.10: Imágenes de SE de la nucleación y el crecimiento de las nanoestructuras según aumenta la cantidad de Al. (a) y (d) Corresponden a muestras tipo A, (b) y (e) a muestras tipo B y (c) y (f) a muestras tipo C.

nanoestructuras se vuelven a realizar medidas de XRD, las cuales indican que el material también se encuentra en estructura wurtzita (figura 4.11a). Hay que señalar que, a diferencia del caso de las columnas, se observa una textura en la dirección de los planos $\{10\bar{1}3\}$ en vez de en los planos $\{0001\}$. Esta textura también se ha observado en estudios de nanoestructuras de ZnO:Al [49]. En este caso, la textura $\{10\bar{1}3\}$ puede proceder de la inclinación de las regiones escalonadas. Por último, como en el caso de las microestructuras, los diagramas de XRD muestran algunos picos asociados a los compuestos ZnAl_2O_4 y Al_2O_3 .

El análisis de composición realizado mediante EDX permite determinar la presencia de los óxidos en las estructuras. Los mapas de EDX de los diferentes elementos se muestran en la figura 4.11c, para una estructura separada del sustrato. Se observa que no hay oxígeno en el tronco de la estructura. En cambio, en muchas ocasiones aparece una gota rica en Al y O en la punta. La diferencia de

4.2 Caracterización morfológica y estructural

composición de esta gota con respecto al resto de la estructura se ve claramente al medir los espectros de EDX, presentados en la figura 4.11b. La presencia de esta gota rica en Al sugiere que se está produciendo un efecto catalítico asociado a la segregación del dopante hacia la punta. Posteriormente, el Al segregado se combina con el oxígeno residual de la atmósfera del horno formado el óxido (el Al se oxida más fácilmente que el Zn, ya que presenta un potencial redox de -1.66 V frente al -0.76 V del Zn).

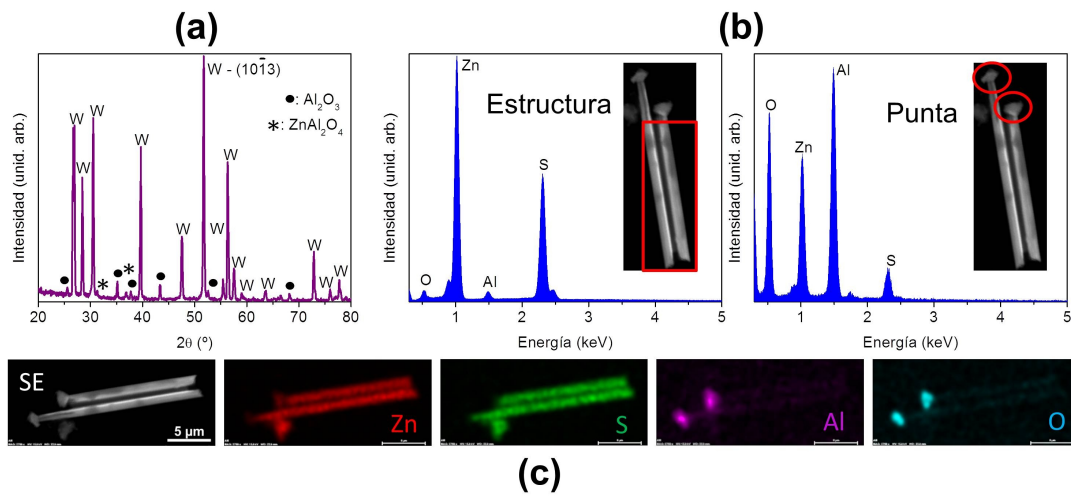


Figura 4.11: (a) Diagrama de XRD realizado sobre la superficie de las nanoestructuras. (b) Espectros típicos de EDX realizados sobre las estructuras y sobre las puntas, en el que se puede ver presencia de Al y la ausencia de oxidación en las estructuras, y una gota de óxido en la punta. (c) Mapa de EDX en que se observa que las estructuras están compuestas únicamente de ZnS:Al , mientras que la bola de la punta es principalmente aluminio oxidado.

Las medidas de EDX también aportan el contenido de Al en las nanoestructuras. En estas estructuras aparece entre un 1.5 y un 4% at. de Al, aunque en algunos casos se pueden alcanzar valores del 7% at. Por tanto, en las nanoestructuras se incorpora una mayor cantidad de Al que en las micro-estructuras descritas en el apartado anterior. Se ha observado que el % at. de Al es ligeramente mayor hacia la punta que hacia la base de la nanoestructura (figura 4.12a, en donde el aumento de Al en la punta está marcado con una flecha), confirmando la segregación del Al hacia el frente de crecimiento. Por otro lado, la incorporación

Capítulo 4. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al

de Al en los puntos de nucleación localizados sobre los escalones (figura 4.12b) es mayor que en el resto del sustrato. En concreto, en estos puntos el contenido en Al se duplica con respecto al resto de la superficie. Estas medidas confirman el efecto catalítico del Al, ya que en los puntos donde se acumula el Al es donde aparecen las nanoestructuras.

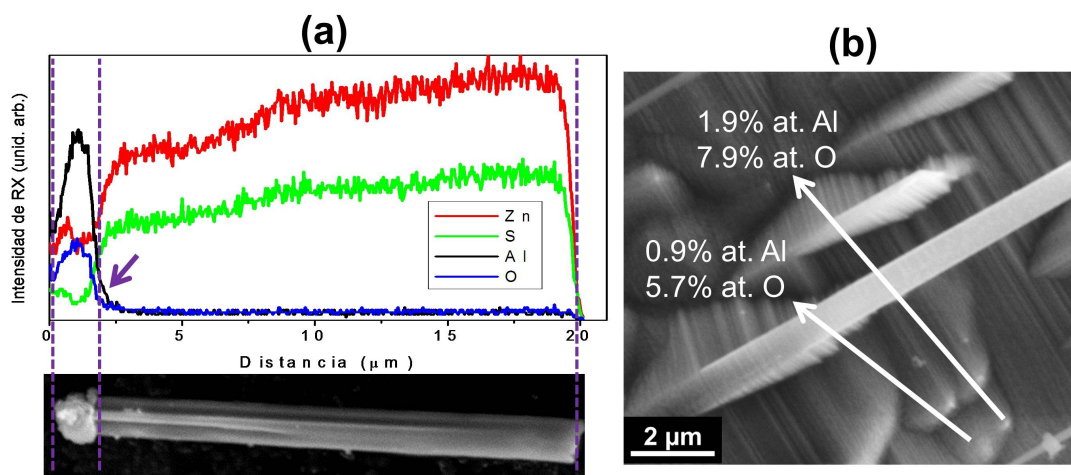


Figura 4.12: (a) Distribución espacial de la señal de EDX a lo largo de una línea sobre el eje de la estructura. (b) Medidas de EDX sobre los puntos de nucleación y sobre el sustrato.

Como ocurría en las micro-estructuras descritas anteriormente, debido a que en general las nanoestructuras forman agrupaciones más grandes, es complicado separarlas para realizar medidas en el TEM, mientras que en la técnica de EBSD se puede trabajar con la estructura completa. Se obtienen resultados similares a los de las micro-estructuras, es decir, las facetas laterales corresponden a los planos $\{10\bar{1}0\}$ (figura 4.13). Por tanto, a la vista de estos resultados, y comparando con las micro-estructuras, se puede inferir que la dirección de crecimiento de las nanoestructuras es la $[0001]$. Esta dirección de crecimiento también ha sido observada en nanoestructuras de ZnO:Al [49].

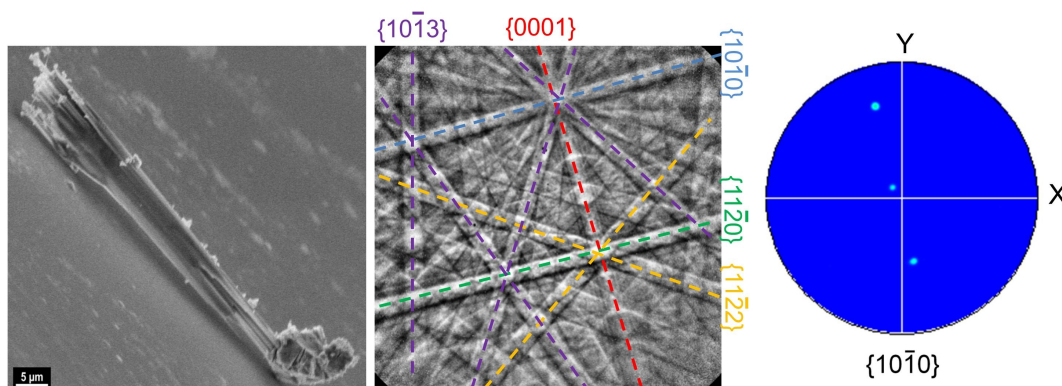


Figura 4.13: (a) Imagen de SE de una agrupación de nanoestructuras. (b) Patrón de EBSD obtenido sobre el lateral de la estructura mostrada en (a). La figura de polos se obtiene en el eje de zona indicado debajo de la figura de polos. XY representa el plano en el que se encuentra la estructura.

4.3. Medidas de raman

Para caracterizar la calidad cristalina y el efecto del dopante en la red del ZnS se realizan medidas de espectroscopia raman. Se han obtenido tanto espectros de raman resonante ($\lambda_{exc}=325$ nm) como no resonante ($\lambda_{exc}=633$ nm).

Las medidas de raman no resonante se presentan en la figura 4.14. En la figura se puede ver que, tanto en las micro-estructuras como en las nanoestructuras, sigue dominando el pico asociado al modo LO, en torno a 348 cm^{-1} , al igual que ocurría en las estructuras de ZnS puro, aunque ahora aparece también el modo TO en 268 cm^{-1} . El efecto más destacable es el aumento de la intensidad relativa de los picos asociados a procesos de dos fonones, entre 150 y 220 cm^{-1} , entre 360 y 460 cm^{-1} y entre 600 y 700 cm^{-1} . La adscripción de estos picos es la misma que se detalló en el capítulo 2 (tabla 3.1). La incorporación del dopante puede provocar un incremento del desorden en la red cristalina del ZnS, con la consiguiente relajación de las reglas de selección para la dispersión raman [114-116], aumentando así los modos de segundo orden. Sólo en el espectro de las nanoestructuras se observa un pico en 335 cm^{-1} , que no aparece en las micro-estructuras. Al igual que se indicó en el capítulo anterior, este pico se asocia a fonones ópticos superficiales (SO) [111], el cual tiene más importancia al reducirse

el tamaño de la estructura.

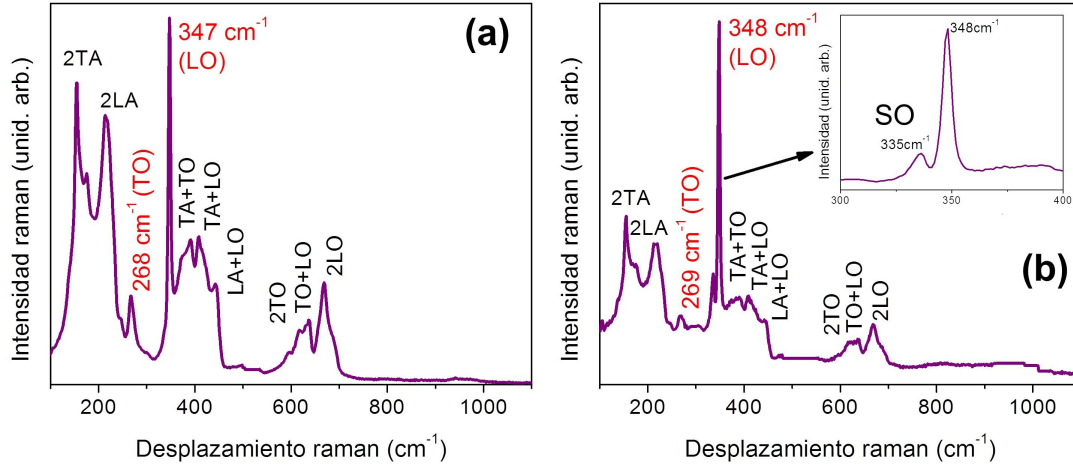


Figura 4.14: (a) Espectro típico de raman no resonante medido en: (a) microestructuras; (b) nanoestructuras.

Las medidas de raman resonante ($\lambda_{exc}=325$ nm, cercana al borde de banda del ZnS) realizadas sobre las micro-estructuras (columnas y barras) muestran los modos ópticos longitudinales (LO) hasta 4 réplicas del ZnS, tal y como ocurría en el caso del material puro (capítulo 3). Las posiciones de los picos son similares a las del material masivo [101], en 351 (LO), 699 (2LO), 1047 (3LO) y 1397 (4LO) cm^{-1} (figura 4.15a). En el caso de las nanoestructuras, también aparecen los modos LO hasta 4 réplicas (en 351, 699, 1049 y 1396 cm^{-1} , figura 4.15b). En general, aparece una réplica LO más que en el caso del ZnS puro, lo que indica que la incorporación del Al no tiene un efecto negativo en la calidad cristalina. En ambos casos se observa un dominio del pico asociado a la segunda réplica (2LO), como sucedía en el caso de las nanocintas y las barras de ZnS puro. Al igual que en las estructuras del material puro, este efecto se asocia a cambios en la anchura de la banda de energía prohibida y de la densidad de estados en las colas de las bandas de valencia y conducción, producidos en este caso por la presencia de un elemento dopante [121, 122], favoreciendo el modo resonante 2LO sobre el LO.

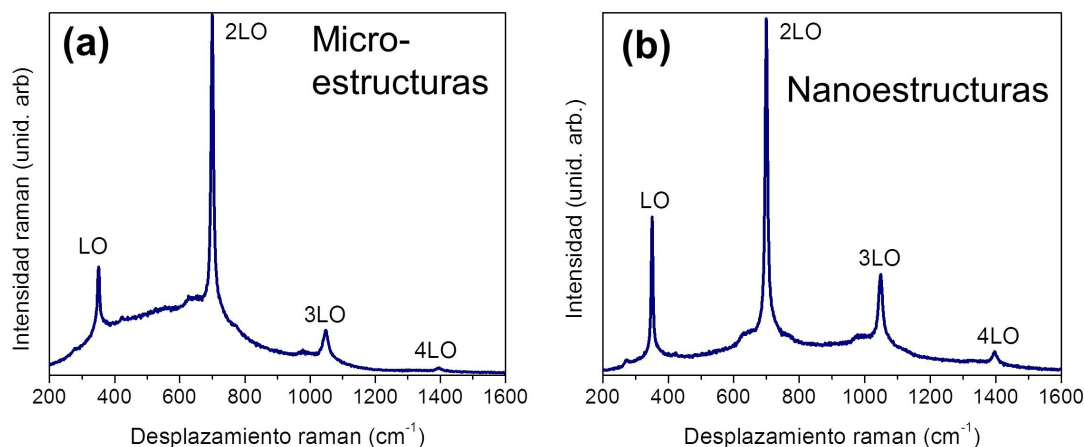


Figura 4.15: (a) Espectro típico de raman resonante medido en: (a) microestructuras; (b) nanoestructuras.

4.4. Medidas de absorción

La presencia de un dopante en la red del ZnS puede dar lugar a nuevos niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida, que alteren tanto las propiedades de absorción como de luminiscencia. En primer lugar se analizarán los cambios que se producen en los espectros de absorción. Como se comentó en el capítulo del método experimental (capítulo 2) las estructuras se dispersan en un solvente (propanol) para permitir que el haz de luz las atraviese y obtener el espectro de absorción. Por este motivo, sólo ha sido posible realizar las medidas en las estructuras más pequeñas, que coinciden además con las más dopadas, ya que las de mayor tamaño precipitaban antes de poder realizar ninguna medición. La mayor parte de la información se obtiene al comparar el espectro de absorción obtenido en las nanoestructuras con el que se presentó para las cintas del ZnS puro (capítulo 3).

En la figura 4.16 se presenta el espectro de absorción para las nanoestructuras (figura 4.16b), junto al obtenido en las nanoestructuras de ZnS puro (figura 4.16a). Lo primero que se observa en las estructuras dopadas es un aumento de la absorción en la zona visible del espectro. Esto se puede deber a la introducción de niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida asociados a la impu-

reza dopante o a defectos producidos para compensar la carga introducida por ésta. Recordando que la absorción por transiciones banda-banda sigue la expresión $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$, en la figura 4.16 se ha dibujado una línea paralela a la zona en la que cambia la pendiente del espectro, y que se extiende hasta el eje de abscisas. El corte de la línea con el eje se produce aproximadamente en 3.5 eV. La diferencia en el valor para la banda de energía prohibida se asocia a los niveles de la impureza donora localizados por debajo de la banda de conducción. Por tanto, se puede estimar, comparando con el valor de la banda prohibida obtenida de las medidas de absorción del ZnS puro (3.7 eV), que el nivel introducido por el Al se encuentra a unos 0.2 eV por debajo de la banda de conducción. Este valor es próximo al que se ha encontrado en la literatura para el nivel del Al [139].

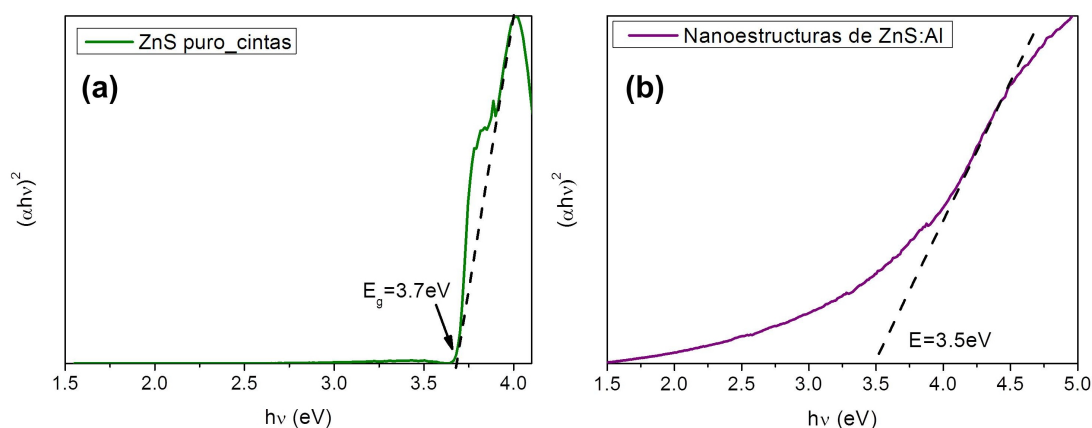


Figura 4.16: (Representación de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$, siendo α la absorción del material, en (a) nanocintas de ZnS puro; (b) nanoestructuras de ZnS:Al.

4.5. Catodoluminiscencia

Acabamos de ver que la incorporación del Al a la red del ZnS da lugar a cambios en el espectro de absorción de las estructuras, debido probablemente a la introducción de nuevos niveles de defectos en la banda de energía prohibida, lo que también afecta a la emisión luminiscente del material. En este apartado se va a analizar el efecto del Al en la luminiscencia de las micro- y nanoestructuras de ZnS a partir de las medidas de catodoluminiscencia (CL) realizadas en el SEM.

En primer lugar, para que sirva como referencia, se mide el espectro de CL de una muestra de ZnS puro masivo tratado a la misma temperatura a la que se crecen las estructuras de ZnS:Al (1200°C, 2h). En esta muestra vuelve a ser dominante la banda verde en 2.4 eV que ya dominara en los espectros de nanocintas y micro-barras en el ZnS puro (capítulo 2). Al bajar la temperatura se resuelve una banda en 2.0 eV y aumenta la emisión cercana al borde de banda con respecto a la emisión de los defectos. Como se describió en el capítulo 2, las emisiones de defectos se pueden asociar a niveles introducidos por estados de vacantes [131-133] en el caso de la banda en 2.4eV, y a niveles profundos introducidos por impurezas nativas [12, 134, 135] en el caso de la emisión de 2.0eV. Las emisiones cercanas al borde de banda se pueden asociar a la transición banda-banda (en 3.8 eV) y a transiciones relacionadas con niveles donores o aceptores poco profundos [131].

Centrando ahora el estudio en los espectros de CL obtenidos en las micro- y nanoestructuras de ZnS:Al, se va a comenzar con los medidos a temperatura de nitrógeno líquido. En estos espectros, la emisión del borde de banda centrada

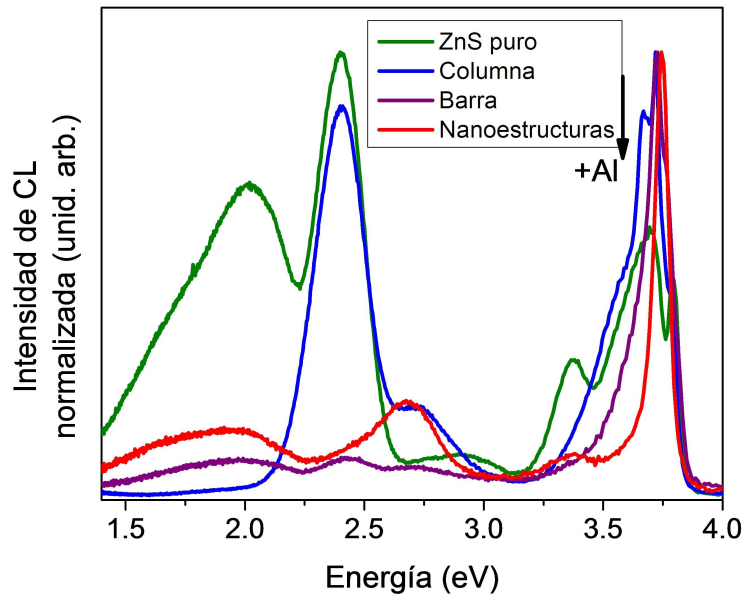


Figura 4.17: Espectros de CL, medido a 100K, del material puro y de las diferentes estructuras de ZnS dopado con Al: micro-columnas y micro-barras de la superficie interior y nanoestructuras de la superficie exterior.

en torno a 3.74 eV es dominante para todas las estructuras de ZnS:Al, mientras

que en la muestra de ZnS domina la emisión asociada a niveles de defectos tanto profundos como poco profundos (figura 4.17). A esta temperatura se pueden resolver algunas de las bandas de defectos en las muestras dopadas. A 2.7 eV se encuentra la banda auto-activada azul celeste, procedente de la emisión asociada a la transición entre un nivel aceptor, generado por una vacante de zinc adyacente a un átomo donador (lo que se conoce como centro A, figura 4.18a), y un nivel donador poco profundo [128], como se puede ver en la figura 4.18b. El Al actúa como impureza donora, y ya en estudios previos se ha asociado esta emisión a la presencia de esta impureza [12, 128, 139, 140]. La banda verde en 2.4 eV se puede relacionar con defectos nativos del ZnS, en especial con estados de vacantes, como se vio en el capítulo del ZnS puro. Por último, aparece una banda ancha centrada en 1.9 eV que puede estar relacionada con diferentes estados de impurezas, como por ejemplo oxígeno [135], impureza que aparecía los espectros de EDX de las estructuras más dopadas.

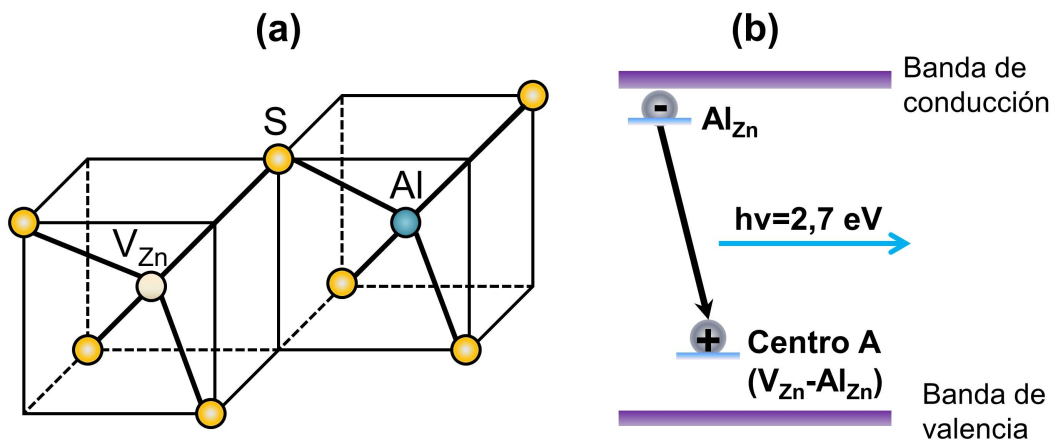


Figura 4.18: (a) Esquema de un centro A, es decir, un complejo de defectos compuesto por una vacante de Zn cerca de una impureza donora, el Al (se utiliza simetría cúbica en el esquema por simplicidad). (b) Esquema de niveles que dan lugar a la transición de 2.7 eV en el ZnS:Al.

Sin embargo, las características más interesantes en el comportamiento luminescente de las estructuras dopadas se encuentran al estudiar la CL a temperatura ambiente. A esta temperatura, el cambio más importante observado en la CL con

respecto a la emisión en el ZnS puro es el aumento de la intensidad relativa de la emisión del borde de banda con respecto a las emisiones de defectos, y en especial respecto a la banda verde (figura 4.19). En el caso de las micro-columnas, las estructuras con menor contenido de Al, la banda verde sigue siendo dominante, pero coexiste con una emisión de borde de banda de intensidad comparable. Para las micro-barras y las nanoestructuras el borde de banda pasa a ser claramente dominante. Como ya se ha comentado anteriormente, una de las hipótesis más aceptadas es que alguna de las componentes de la banda verde en el ZnS puro esté relacionada con vacantes de Zn [131, 132]. Por tanto, es plausible que los iones de Al ocupen en primer lugar estas vacantes, reduciendo así la intensidad de la emisión verde. Según aumenta la cantidad de Al incorporado, no sólo se ocupan las vacantes de Zn sino que se forman diferentes complejos de defectos asociados al Al para compensar la diferencia de carga introducida (el Zn tiene valencia 2+ y el Al valencia 3+), haciendo que la intensidad relativa de la emisión de defectos vuelva a aumentar, como se observa al comparar los espectros de CL de las micro-barras y las nanoestructuras.

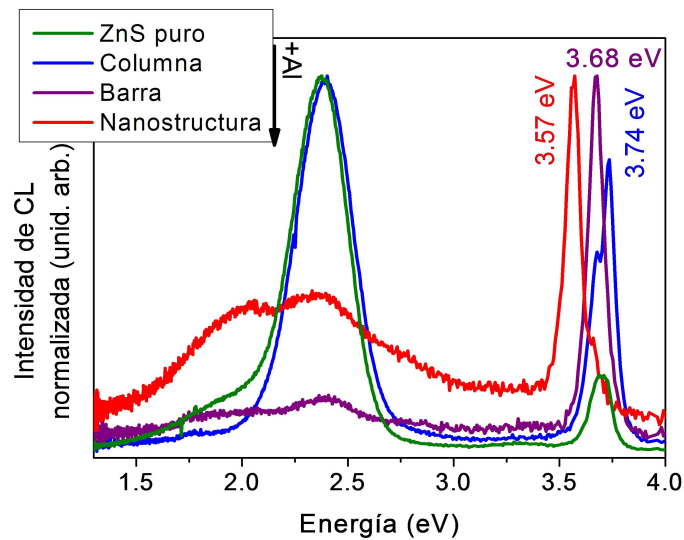


Figura 4.19: Espectros de CL, medidos a 300K, del material puro y de las diferentes estructuras de ZnS dopado con Al: micro-columnas y micro-barras de la superficie interior y nanoestructuras de la superficie exterior.

Otro efecto observado en los espectros de CL a temperatura ambiente es el desplazamiento hacia el rojo de la emisión del borde de banda según aumenta la cantidad de Al en las estructuras (ver figura 4.19). Este hecho se ha visto previamente en otros semiconductores dopados y se puede asociar a la aparición de estados poco profundos producidos por el dopante, en este caso Al (que actúa como impureza donora), o bien a un aumento en la densidad de portadores (en este caso electrones en la banda de conducción), lo que puede dar lugar a un fenómeno de renormalización de la banda de energía prohibida [147]. Este desplazamiento es consistente con las medidas de absorción presentadas en el apartado anterior, en donde se determinó que el nivel del Al se localiza a 0.2 eV por debajo de la banda de conducción, por lo que el desplazamiento coincide con un aumento del dominio de la emisión asociada a la transición desde el nivel de impureza a la banda de valencia al aumentar la cantidad de dopante ($3.7-0.2=3.5$ eV).

Por otro lado, con el fin de determinar si la banda verde en 2.4 eV que aparece en las muestras de ZnS:Al tiene la misma naturaleza que la del material no dopado, se han realizado medidas de CL con resolución temporal. Las curvas de decaimiento para las dos emisiones verdes se recogen en la figura 4.20. Se puede

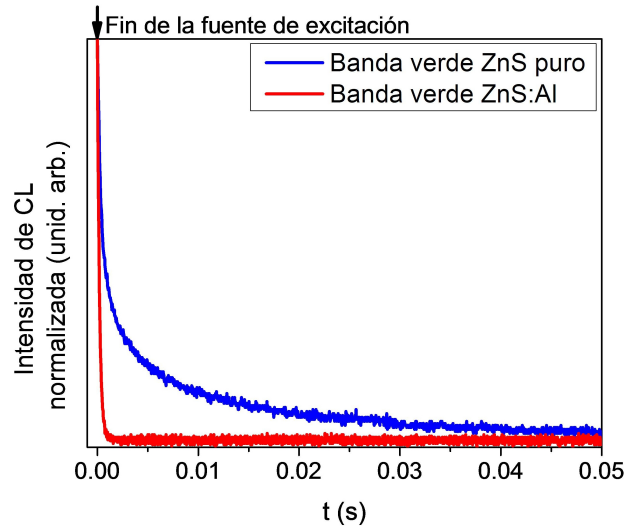


Figura 4.20: Curva de decaimiento de la intensidad de CL con el tiempo para la banda verde del ZnS puro y la banda verde del ZnS:Al en las columnas.

ver claramente que el comportamiento en el transitorio es diferente, teniendo la

emisión verde del material no dopado un tiempo de vida mucho más largo que la emisión verde de la muestras dopadas. Ajustando las curvas de decaimiento a la ecuación ya presentada en el capítulo 2:

$$I_{CL} \propto \sum_i \exp(-t/\tau_{CL,i}) \quad (4.1)$$

se obtiene sólo un tiempo de vida de aproximadamente $210 \mu s$ para la banda verde del ZnS:Al (ver el recuadro de la figura 4.20). En el capítulo 3 se determinó que la banda verde del ZnS puro presentaba al menos tres componentes con tiempos de vida $400 \mu s$, $4.0 ms$ y $25 ms$, aproximadamente. Estos resultados indican que el comportamiento cinético de la banda verde en el material dopado es diferente del que presenta la banda en el material sin dopar, indicando que ambas bandas presentan algunas componentes con orígenes distintos (aunque no se descarta que sigan teniendo alguna componente común). Esto se puede deber a que, según la cantidad de Al incorporado aumenta, algunas de las componentes de la emisión verde son inhibidas por la incorporación del Al, seguramente aquellas relacionadas con V_{Zn} al colocarse el dopante en dichas posiciones, mientras que otras, probablemente relacionadas con las impurezas de Al, incrementan su intensidad.

Se ha medido también el espectro de CL sobre la gota de aluminio oxidado que aparece en la punta de las nanoestructuras (figura 4.11). Todas las emi-

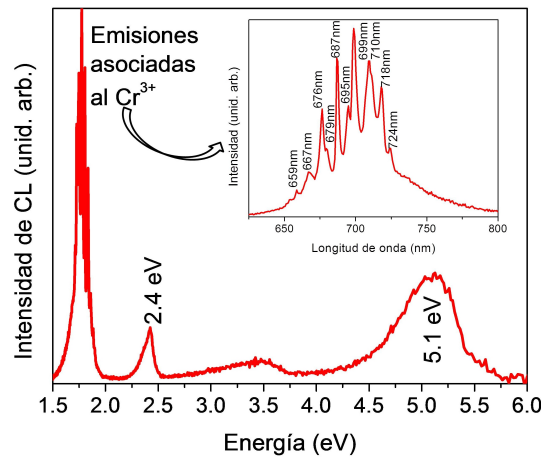


Figura 4.21: Espectro típico de CL, medido a 300K, de la gota de aluminio oxidado que aparece en la punta de las nanoestructuras.

Capítulo 4. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Al

siones que aparecen en la figura 4.21 en este caso se pueden asociar al ternario ZnAl_2O_4 . La emisión a mayor energía, en 5.10 eV puede tratarse de la emisión del borde de banda de este ternario, ya que al aplicar la ley de Vegard ($E_g(\text{ZnAl}_2\text{O}_4) = x \cdot E_g(\text{Al}_2\text{O}_3) + (1-x) \cdot E_g(\text{ZnO})$, siendo x la fracción de Al_2O_3 que hay en la aleación) con un 50 % de ZnO (banda prohibida de 3.3 eV) y un 50 % de Al_2O_3 (banda prohibida de 7.3 eV) sale un valor de 5.3 eV, muy cercano al valor encontrado en el espectro. La banda con máximo en 2.4 eV se asocia a impurezas de metales de transición [148]. Por último, la emisión en la región roja (entre 1.5 y 2.0 eV) está compuesta por una serie de líneas (en 659, 667, 676, 679, 687, 695, 699, 710, 718 y 724 nm) cuyas posiciones coinciden con las líneas del Cr^{3+} en ZnAl_2O_4 [149]. El cromo se encuentra como impureza en el Al_2S_3 comercial, y parece segregarse hacia el material oxidado, debido a que el Cr tiene mayor afinidad por el oxígeno que por el azufre.

Por otro lado, para caracterizar la distribución de los defectos relacionados con las emisiones luminescentes, se han realizado medidas de CL con resolución espacial. Mientras que las micro-barras y las nanoestructuras muestran una distribución de la emisión bastante uniforme (figura 4.22a), las micro-columnas, estructuras en las que coexistían la banda verde y la emisión del borde de banda, presentan una distribución no uniforme en las imágenes de CL (figura 4.22b).

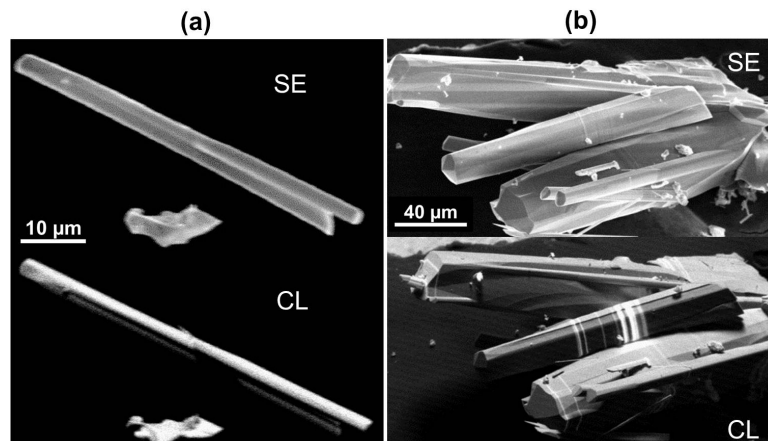


Figura 4.22: Imágenes de CL de: (a) micro-barra con distribución uniforme de la emisión; (b) columnas en las que se observa una distribución no uniforme de la emisión luminiscente.

El contraste de CL obtenido en las columnas consiste en anillos brillantes perpendiculares al eje de crecimiento de la estructura (figura 4.23a). Este tipo de contraste en forma de anillos se ha observado también micro- y nanoestructuras de otros semiconductores II-VI, como el CdSe [50]. Los anillos no sólo aparecen en el lateral de las columnas, sino que a veces también se extienden sobre las pirámides de las puntas (figura 4.23b y c). A pesar de que en las nanoestructuras no se observa ningún contraste de CL, sí que aparece en las regiones de los escalones donde crecen (figura 4.23d).

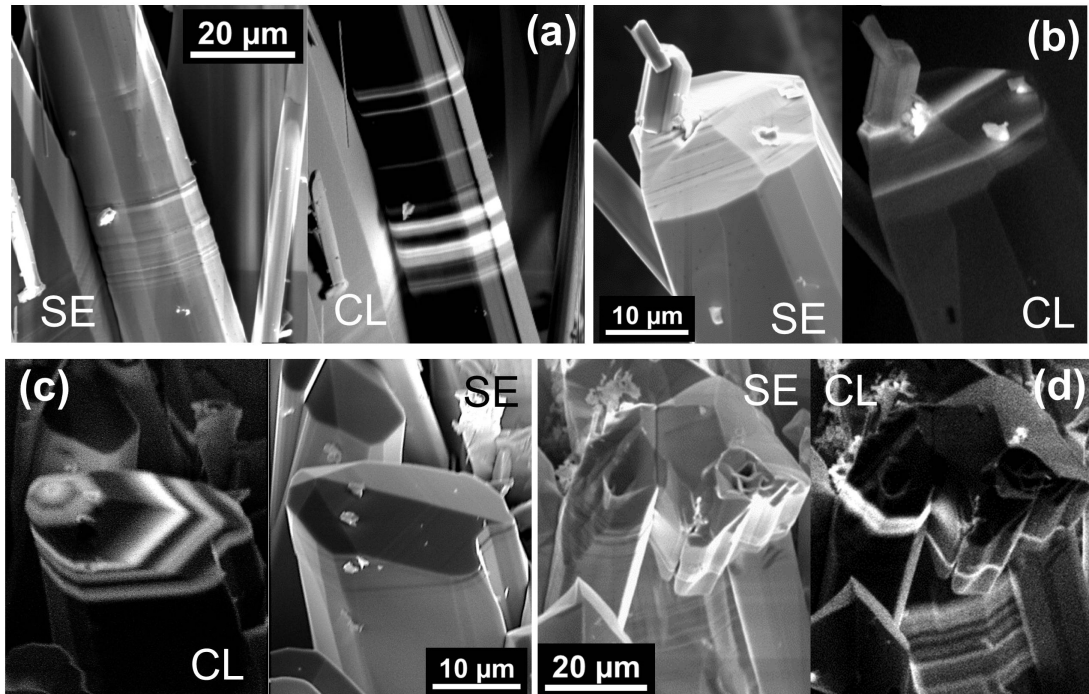


Figura 4.23: Imágenes de CL, junto con sus correspondientes imágenes de SE, de anillos brillantes de emisión en diferentes regiones de las estructuras: (a) en el lateral de una columna; (b)-(c) en las pirámides que remantan las columnas; (d) En la región de los escalones sobre los que crecen las nanoestructuras.

Para comprender mejor la diferencia de emisión que da lugar al contraste observado en las imágenes de CL, se miden los espectros de CL sobre los anillos y fuera de ellos. La figura 4.24 muestra los espectros normalizados, ya que la emisión en los anillos es mucho más intensa que en el resto de la estructura. Se

puede comprobar que la emisión verde proviene principalmente de los anillos brillantes (emisión marcada con el número 1), mientras que lejos de ellos la emisión dominante es la cercana al borde de banda (emisión marcada con el número 2). De acuerdo con los estudios realizados en [136], este contraste puede surgir de la acumulación, en la zona de los anillos de emisión, de centros radiativos como defectos planares (faltas de apilamiento o maclas) o bien de defectos puntuales asociados a ellos. Las faltas de apilamiento y las maclas son defectos típicos en el ZnS y en otros semiconductores II-VI [150]. Además, ya se observaron este tipo de defectos en las imágenes de TEM realizadas en nanoestructuras de ZnS puro, descritas en el capítulo 3.

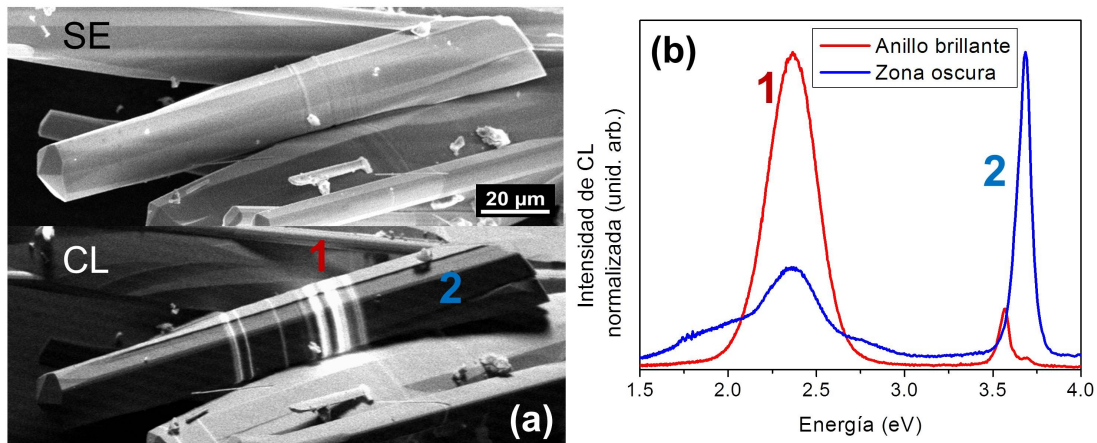


Figura 4.24: (a) Imágenes de SE y CL de una micro-columna. Se observa un conjunto de anillos brillantes perpendiculares al eje de la estructura. (b) Espectros de CL medidos a temperatura ambiente sobre (número 1) y lejos de (número 2) los anillos. La posición donde los espectros se han obtenido se marca con los mismos números sobre la imagen de CL.

Se ha observado también un desplazamiento hacia menores energías de la emisión del borde de banda en los anillos. Como se puede ver en la figura 4.24, lejos de la zona de los anillos el máximo de esta emisión se sitúa en torno a los 3.7eV, mientras que en los anillos el máximo está en 3.6eV. Si se observa con más en detalle se puede distinguir un pequeño pico en 3.7eV en el espectro de los anillos, por lo que el desplazamiento en energías se debe a un cambio en la intensidad relativa de las emisiones que forman esta banda. En concreto, este

efecto ya se ha descrito en cristales de ZnSe [136], en donde el desplazamiento se asocia con un incremento de la intensidad relativa, con respecto a la emisión del borde de banda, de las bandas de emisión relacionadas con dislocaciones, las cuales aparecen en la formación de las maclas y faltas de apilamiento [137].

Las medidas de EDX realizadas en una línea sobre los anillos de emisión se presentan en la figura 4.25. Estas medidas indican que la cantidad de Zn en los anillos varía de regiones con mayor concentración a regiones con menor concentración respecto al resto de la estructura (donde no aparecen anillos). El S parece

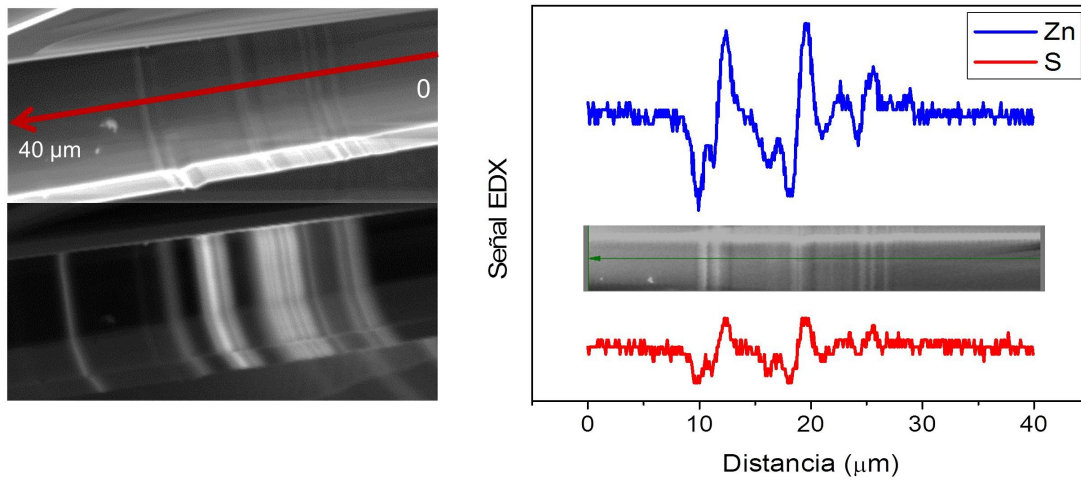


Figura 4.25: Señal de EDX a lo largo de una línea sobre los anillos de emisión. Se observa que se produce una variación en el contenido en Zn y en S en estos anillos.

seguir el mismo comportamiento, aunque menos marcado. Estas variaciones en la concentración de los elementos puede provenir de la acumulación de defectos puntuales en torno a las faltas de apilamiento o maclas. La formación de faltas de apilamiento a lo largo de la dirección de crecimiento [0001] de las estructuras puede dar lugar a diferencias estequiométricas en la zona de los defectos extensos. De hecho, ya se ha indicado en varias ocasiones que la emisión verde en el ZnS se puede asociar a estados de vacantes (V_{Zn} [131, 132], V_S [133]). Por tanto, es factible que la emisión de los anillos provenga de la acumulación de vacantes alrededor de los defectos planares producidos durante el proceso de crecimiento. Un efecto similar de acumulación de vacantes, en concreto de V_{Se} , en torno a fronteras tipo macla ya se observó en cristales de ZnSe [136]. En estos cristales

de ZnSe se observaba la aparición de zonas ricas en Se y zonas pobres en Se en torno a dicha frontera, además de un incremento de la intensidad relativa de la emisión relacionada con estas vacantes sobre el defecto extenso.

Por último, ya se ha indicado anteriormente que según aumenta la cantidad de Al incorporado a las estructuras de ZnS, se reduce la intensidad relativa de la emisión verde en 2.4 eV relacionada con estados de vacantes. Las medidas comparadas de EDX y CL con resolución espacial realizadas sobre los anillos apoyan de nuevo la teoría de que el dopante se incorpora de forma que compensa los estados de vacantes en el ZnS, reduciendo la emisión verde y consiguiendo que la distribución de la emisión de CL sea más homogénea.

4.6. Medidas de REBIC

De acuerdo con el estudio de catodoluminiscencia y EDX realizado en la sección anterior, se puede tener una acumulación de carga en torno al anillo de emisión asociada a los cambios de composición a lo largo de las faltas de apilamiento o maclas. Para investigar más a fondo este punto, se han realizado medidas de REBIC en micro-columnas que mostraban anillos de emisión. Un ejemplo de imágenes REBIC obtenidas se recogen en la figura 4.26a, junto con sus imágenes de SEM. El contraste observado en las imágenes de REBIC es similar al obtenido en las imágenes de CL, es decir, una serie de anillos brillantes que aparecen perpendiculares al eje de crecimiento de la columna. Si se hace un perfil de intensidad sobre uno de estos anillos (figura 4.26b) observamos que aparece el típico contraste REBIC conocido como "peak and trough" (PAT) [94, 151, 152], que ya se describió en el capítulo 2 dedicado a las técnicas experimentales. Este contraste demuestra que los defectos planares son eléctricamente activos. La actividad eléctrica puede provenir de la migración de iones Zn^{2+} y S^{2-} de un defecto planar a otro, de manera similar a lo observado en cristales de ZnSe [136].

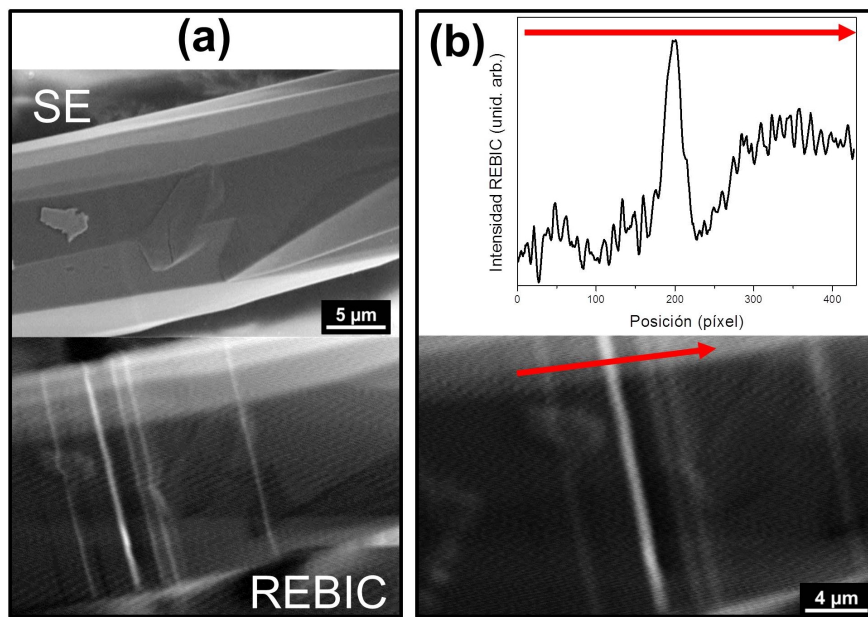
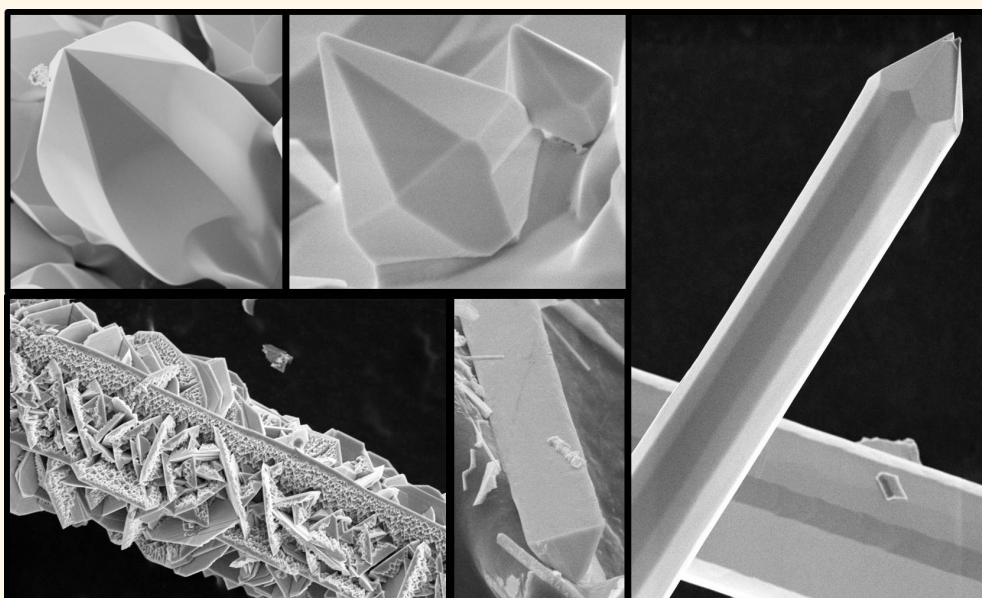


Figura 4.26: (a) Imágenes de SE y REBIC de una micro-columna aislada del resto. Se observa un conjunto de anillos brillantes perpendiculares al eje de la estructura, similares a los de las imágenes de CL. (b) Intensidad de la señal REBIC a lo largo de una línea sobre uno de los anillos, mostrando el contraste REBIC conocido como "peak and trough" (PAT).

Capítulo 5. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga



Abstract. Wurtzite Ga doped ZnS micro- and nanostructures are obtained, by vapour-solid method, with different morphologies depending on the thermal treatment parameters and the substrate. Structures grown on ZnS are pyramids and diamond-like crystals, whereas plates, wires with triangular cross-section and pencils are obtained on alumina. In pyramids and diamonds, the luminescence is dominated by emissions associated with Ga-related defects. For plates, pencils and wires the major differences in luminescence are associated to the kind and polarity of the exposed faces.

5.1. Introducción

El galio (Ga), al igual que el Al sobre el que se ha tratado en el capítulo anterior, se localiza en la columna IIIa de la tabla periódica, en la misma serie que el Zn. Por tanto, el Ga es el dopante más similar al ion metálico del ZnS que se va a emplear en este trabajo. Al igual que sucedía en el caso del Al, el Ga se ha empleado en otros trabajos como codopante junto a elementos de la columna Ib (Cu, Ag y Au) para alterar la emisión luminiscente del ZnS [10]. Ejemplos de estudios de luminiscencia del ZnS dopado con Ga, normalmente actuando como coactivador, se pueden encontrar en [153-157]. En concreto, se asocia a la presencia de este dopante la aparición de bandas en la región azul [157] (codopado con Al) y en la región naranja del espectro [156].

En cuanto al crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS dopado con Ga se han encontrado algunos trabajos relacionados con este tema. Lu y col. [20] han conseguido crecer nanoparedes de ZnS:Ga por un método de evaporación física, las cuales presentan buenas propiedades fotocatalíticas y fotoconductoras. Sus propiedades luminiscentes se estudian en [75]. Chen y col. [76, 77] han obtenido por el método de evaporación-condensación nanohilos de ZnS:Ga formados a partir del apilamiento de placas hexagonales. Estas estructuras muestran de nuevo buenas propiedades electrónicas y fotocatalíticas. Por último, Yu y col. en [78] obtuvieron nanocintas de ZnS:Ga por evaporación física que presentaban fotoconductividad en el ultravioleta.

Capítulo 5. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga

En este trabajo se ha conseguido crecer estructuras de ZnS:Ga con una gran variedad de morfologías (pirámides, placas, hilos de sección triangular o lápices), variando las condiciones de crecimiento o la cantidad de dopante. El material de partida, como se indicó en el capítulo 2, consiste en una mezcla de polvos de ZnS y Ga₂S₃, ambos con una pureza del 99.99 %, de la marca Sigma-Aldrich. La cantidad de Ga₂S₃ en la mezcla es de 5, 10 y 15 % wt., lo que corresponde a un 2.1, 4.2 y 6.2 % at. de Ga, respectivamente. Las muestras se etiquetan de A a C en orden creciente de contenido en Ga, como se muestra en la tabla 5.1.

Muestra	% wt. de Ga ₂ S ₃	% at. de Ga
A	5	2.1
B	10	4.2
C	15	6.2

Tabla 5.1: Porcentajes de dopados en el material de partida

Se han obtenido estructuras de ZnS:Ga por el método VS utilizando dos temperaturas de evaporación del material (1200°C y 1300°C) y dos sustratos diferentes (ZnS, cuando el sustrato es la misma muestra que actúa como fuente, y alúmina, cuando el sustrato es el tubo de alúmina del horno). En ambos casos el tiempo del tratamiento térmico es de 2 horas.

5.2. Caracterización morfológica y estructural

Las muestras crecidas a 1200°C sobre la propia pastilla de ZnS utilizada como fuente de material evaporado se etiquetan a partir de ahora como serie 1. En este caso, el material de partida se coloca en el centro del horno, en una configuración de sandwich como la que se utilizó ya en el ZnS:Al. Esta configuración consiste en dos pastillas de material prensado colocadas una encima de la otra, con una pequeña cantidad de material en polvo entre ambas, como se indica en la figura 5.1a. Tras el tratamiento térmico, estas dos pastillas se pueden separar, y se observa que aparece una gran densidad de estructuras, con forma piramidal o de diamante, en la superficie de la pastilla superior que se encuentra en contacto con la pastilla inferior (figura 5.1b).

5.2 Caracterización morfológica y estructural

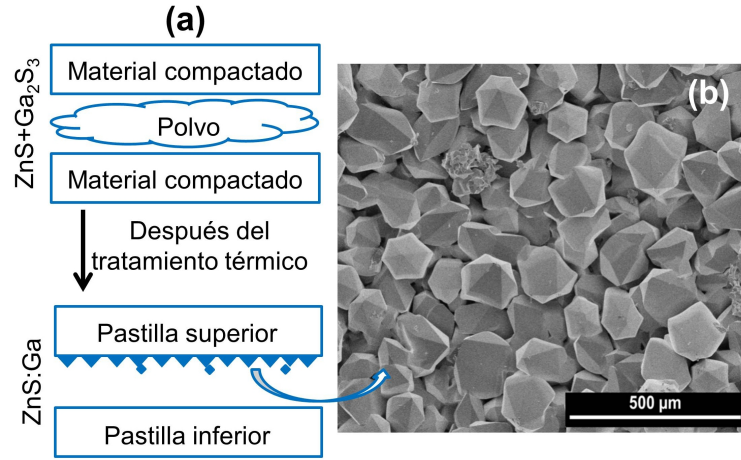


Figura 5.1: Esquema en el que se muestra la configuración utilizada para colocar las muestras de la serie 1 y dónde se obtienen las estructuras de ZnS:Ga una vez realizado el tratamiento térmico.

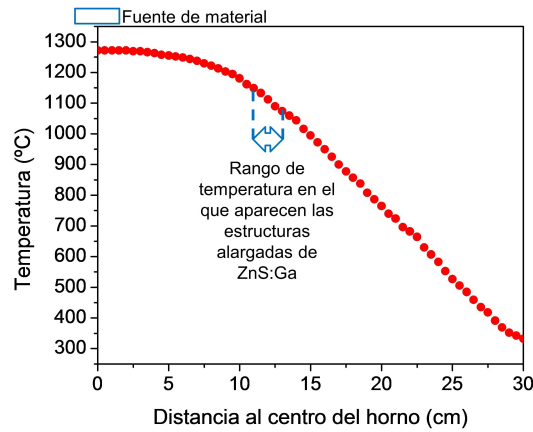


Figura 5.2: Perfil de temperatura en el horno tubular en función de la distancia al centro del horno. Se marca la posición de la fuente de material evaporado y la región en la que crecen las estructuras alargadas de ZnS:Ga.

Por otra parte, las muestras crecidas cuando el material de partida se evapora a 1300°C se etiquetan como serie 2. En este caso, el material de partida también se coloca en el centro del horno, pero el material evaporado se deposita sobre el tubo de alúmina a menores temperaturas, entre 1075 and 1150°C . La región de temperatura en la que aparecen las estructuras se marca en el perfil de temperatura del horno que aparece en la figura 5.2. Con este tratamiento se

obtienen principalmente estructuras alargadas (placas, hilos con sección triangular y lápices), cuya morfología evoluciona según aumenta la cantidad de Ga en el material de partida. A continuación se estudiará con más detalle cada una de las estructuras crecidas.

5.2.1. Micro-pirámides y micro-cristales con forma de diamante

Las estructuras crecidas en todas las muestras de la serie 1 presentan una morfología similar independientemente de la cantidad de dopante presente en la mezcla inicial. Las estructuras que aparecen son micro-pirámides y cristales con forma de diamante (figura 5.3).

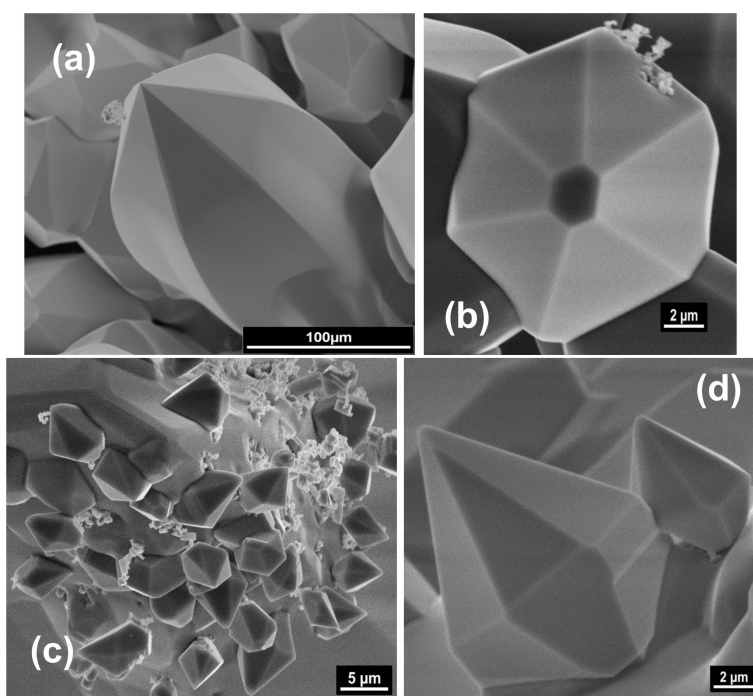


Figura 5.3: Imágenes de SE de las estructuras que aparecen en las muestras de la serie 1. (a) Pirámide de base hexagonal. (b) Pirámide de base hexagonal truncada. (c) Grupo de cristales con forma de diamante creciendo sobre la punta de una pirámide. (d) Imagen a mayores aumentos de cristales con forma de diamante.

Las estructuras de mayor tamaño son pirámides de base hexagonal (figu-

5.2 Caracterización morfológica y estructural

ra 5.3a). Las anchuras de estas pirámides se encuentran típicamente entre 100 y 150 μm . Estas estructuras cubren toda la superficie del sustrato y aparecen bastante bien ordenadas, como se ve en la imagen de SE de la figura 5.1b. Al igual que ocurría en el caso de las pirámides que aparecían en las puntas de las columnas de ZnS:Al, se observa que muchas pirámides aparecen truncadas en las muestras con menor contenido de Ga en el material de partida (muestras A), como se puede ver en la figura 5.3b. Según se incrementa la cantidad de Ga inicial, las pirámides truncadas desaparecen, observándose sólo aquellas que acaban en punta. Este comportamiento indica, al igual que en el caso del Al, que el dopante favorece el crecimiento de la punta de las pirámides.

El segundo tipo de estructuras que se encuentra en las muestras de la serie 1 son cristales con forma de diamante, que aparecen sobre la punta de varias pirámides (figura 5.3c). Estos cristales tienen un tamaño menor que las pirámides (figura 5.3d), con alturas de 2 a 20 μm , y anchuras en la base entre 4 y 20 micras y en la punta por debajo de la micra (típicamente en el rango de 500 a 800 nm).

Para caracterizar la estructura cristalina de estas microestructuras se han realizado medidas de XRD, tanto en incidencia normal como en incidencia rasante. Los diagramas de difracción para ambas configuraciones se muestran en la misma gráfica de la figura 5.4a para su comparación. Como ya se ha indicado varias veces en capítulos anteriores, el material de partida se encuentra mayoritariamente en la fase zinc-blenda del ZnS, mientras que tras el tratamiento térmico las estructuras presentan fase wurtzita (JCPDS card no. 36-1450). Como ya se ha mencionado, la temperatura de tratamiento se encuentra por encima de aquella a partir de la cual se estabiliza la fase hexagonal (1020°C), por lo que la aparición de esta nueva fase es posible.

En el diagrama de difracción obtenido en condición de incidencia normal, en el que se está recogiendo información de una región profunda dentro de las pirámides, se observa un dominio claro del pico asociado a la familia de planos $\{0002\}$. Esto indica una orientación preferente de las estructuras, con las direcciones de crecimiento de las pirámides, que según estas medidas son la $[0001]$, paralelas entre sí y perpendiculares al plano de la superficie de la muestra (figura 5.4b).

Capítulo 5. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga

Por otro lado, en el caso de las medidas en incidencia rasante se observa un mayor número de picos acompañando al de los planos $\{0002\}$, que corresponden a los planos $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}3\}$ y $\{10\bar{1}5\}$. En particular los picos $\{10\bar{1}1\}$ son los más intensos indicando que se tiene una mayor contribución de las caras laterales de las pirámides (figura 5.4c).

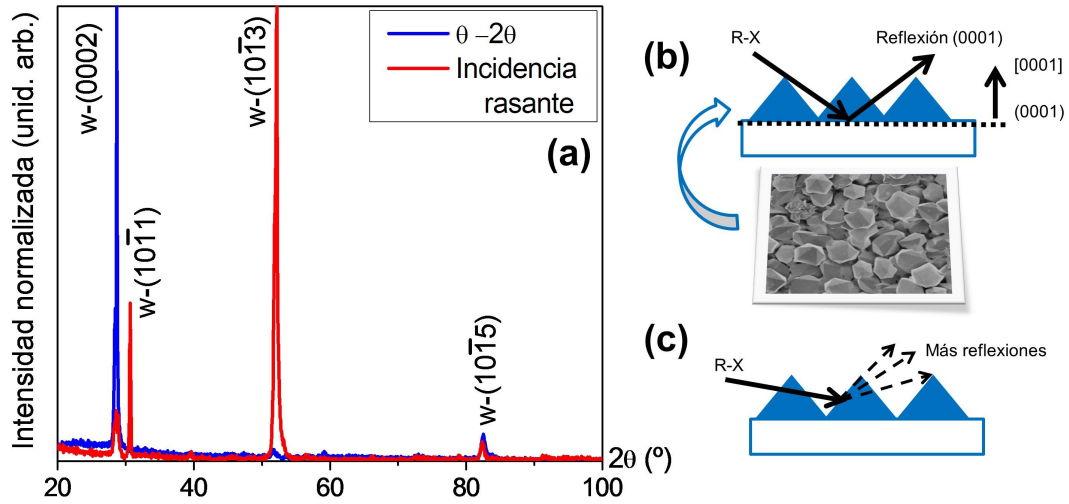


Figura 5.4: (a) Diagrama de XRD realizado sobre las pirámides, tanto en incidencia normal $\theta-2\theta$ como en incidencia rasante. Todos los picos que aparecen pertenecen a la fase wurtzita del ZnS. (b) Esquema de la posición en las estructuras de los planos (0001) que dan lugar al pico dominante en el patrón de incidencia normal mostrado en (a). (c) Esquema de la medida de incidencia rasante donde se muestra que la información proviene de las facetas laterales de las pirámides.

Si se comparan los diagramas de difracción obtenidos para las muestras de la serie 1 con los diagramas medidos sobre una muestra de ZnS puro tratado en las mismas condiciones de temperatura y tiempo que las muestras dopadas, se observa un desplazamiento de los picos (figura 5.5). En concreto, los picos del material dopado se encuentran desplazados hacia mayores valores de 2θ con respecto a los del material sin dopar. Este desplazamiento sugiere que el ion que se está incorporado a la red del ZnS es más pequeño que el ion Zn^{2+} , en cuyas posiciones se está colocando seguramente el Ga. Teniendo en cuenta que radio iónico del Zn^{2+} es $r_{\text{Zn}^{2+}}=74\text{pm}$, y el del Ga puede ser $r_{\text{Ga}^{3+}}=81\text{pm}$ (con valencia

5.2 Caracterización morfológica y estructural

1+) o bien $r_{Ga^{3+}}=62\text{pm}$ (valencia 3+), podría indicar que el dopante se incorpore mayoritariamente como Ga^{3+} .

Utilizando la ley de Bragg junto con la expresión de la distancia interplanar en función de los parámetros de red para la estructura wurtzita, se puede calcular la variación en el tamaño de la celda del ZnS. Las fórmulas matemáticas empleadas para este cálculo son:

$$\text{Ley de Bragg : } 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (5.1)$$

$$\text{Distancia interplanar : } d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5.2)$$

Siendo "a" y "c" los parámetros de red de la estructura wurtzita y d_{hkl} la distancia interplanar para los planos de índices hkl. A partir estas ecuaciones y de las posiciones de los picos de los planos {0002} indicados en la figura 5.5a, se puede estimar que el parámetro "c" se comprime en un 0.5 %. Por otro lado, el cambio en el parámetro "a" se puede estimar a partir de las posiciones del pico {10 $\bar{1}$ 1} de la figura 5.5b, siendo un 0.7 % más pequeño que el del material sin dopar.

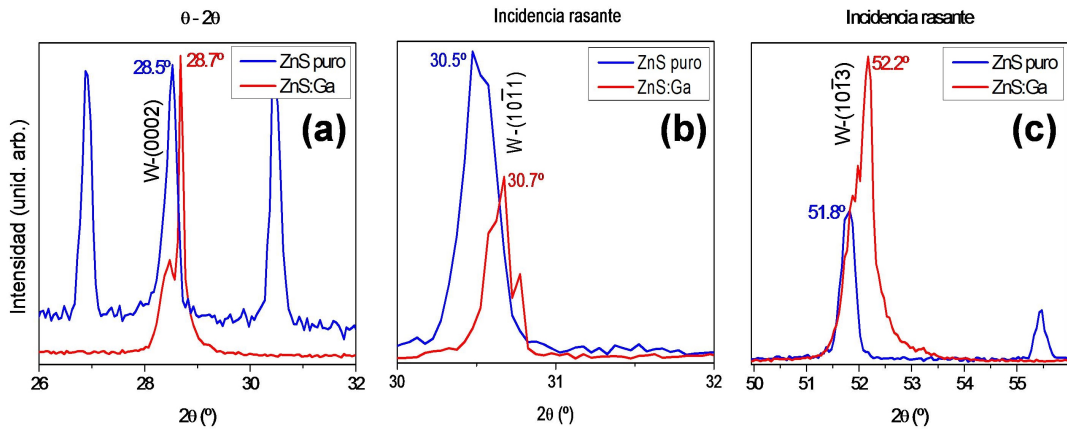


Figura 5.5: (a) Desplazamiento del pico de los planos {0002} en condición de incidencia normal $\theta-2\theta$. Desplazamiento en incidencia rasante de los picos: (b) {10 $\bar{1}$ 1} y (c) {10 $\bar{1}$ 3}.

Capítulo 5. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga

Tras determinar la estructura cristalina de las pirámides y diamantes, se emplean las medidas de EDX para confirmar la presencia del dopante y la distribución espacial de los distintos elementos. El espectro de EDX típico que se obtiene en las microestructuras se presenta en la figura 5.6a, y confirma la presencia del Ga además del Zn y el S. Además, indica que no se ha producido oxidación del material ya que no se detecta el pico asociado al oxígeno en torno a 0.525keV. La cantidad de dopante incorporado en las estructuras depende del porcentaje inicial de Ga en el material de partida. Así, las pirámides y los diamantes de las muestras tipo A contienen entre un 1 y un 2 % at. de Ga, las de las muestras tipo B entre un 2 y un 3 % at., y entre un 5 y 7 % at. las muestras tipo C (figura 5.6b). La distribución espacial de todos los elementos en las estructuras, determinada a partir de mapas de EDX, es uniforme.

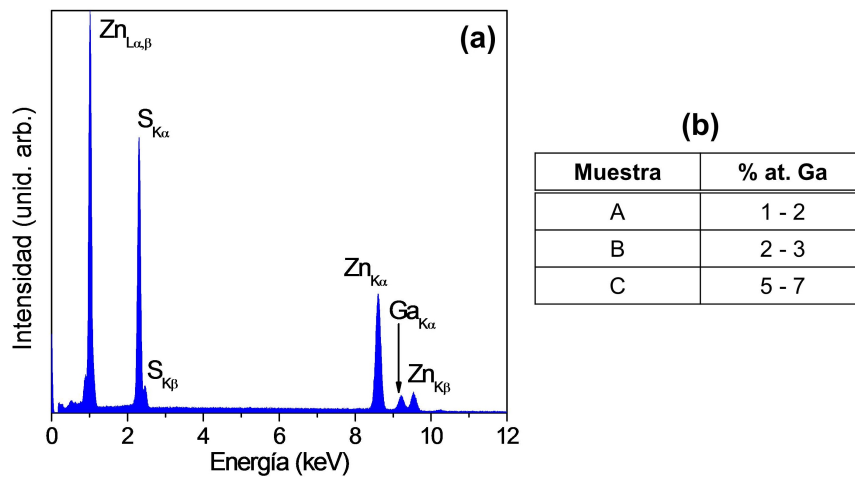


Figura 5.6: (a) Espectro de EDX obtenido sobre las micro-estructuras de ZnS:Ga. (b) Tabla en la que se resumen los % at. de Ga incorporado en las estructuras según el contenido inicial de dopante.

Debido al tamaño micrométrico de estas estructuras, no es posible estudiar su modo de crecimiento empleando medidas de TEM, pero sí realizar un análisis de EBSD para determinar la orientación de las caras tanto de las pirámides como de los diamantes. El patrón de Kikuchi obtenido en todos los casos se puede adscribir a la fase 2H-wurtzita del ZnS (figura 5.7a,b). A partir de las figuras polares se ha determinado que las caras laterales de las pirámides (figura 5.7a) y

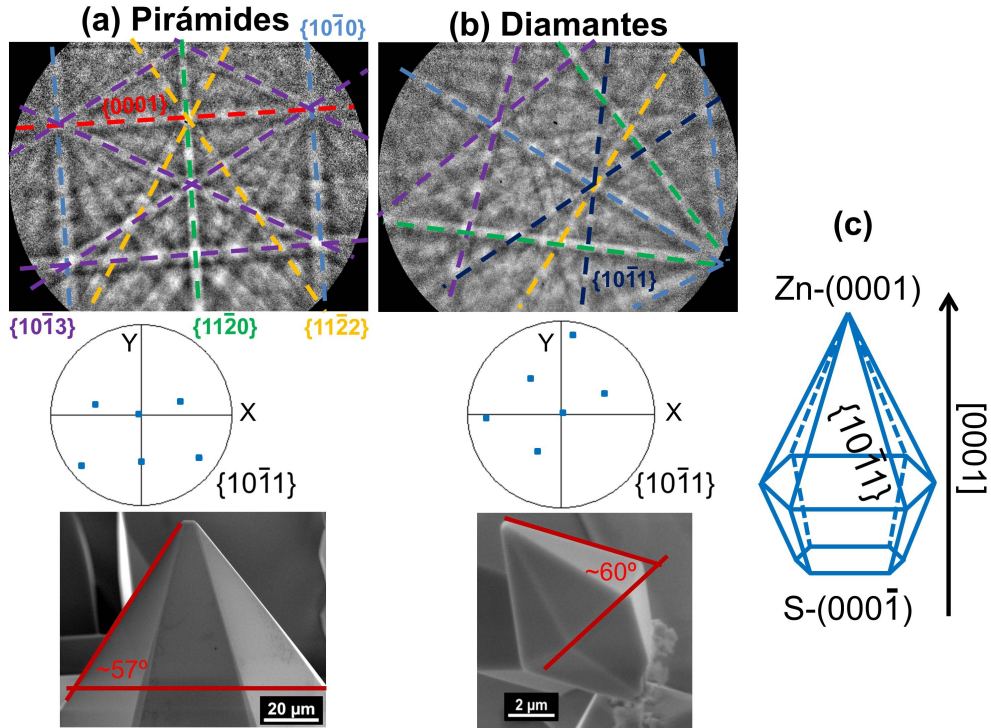


Figura 5.7: Patrones de EBSD recogidos sobre las facetas laterales de (a) pirámides y (b) cristales con forma de diamante. Las figuras polares se obtienen en el eje de zona (indicado bajo cada diagrama) de cada superficie. XY representa el plano en el que se encuentran las estructuras. Las imágenes de SE muestran el ángulo de 60° que forman las caras laterales de pirámides y diamantes con los planos perpendiculares a la dirección de crecimiento $\langle 0001 \rangle$. (c) Esquema del crecimiento de un cristal con forma de diamante, en donde se marca la dirección de crecimiento y la orientación de las facetas laterales.

de los diamantes (figura 5.7b) corresponden a la familia de planos $\{10\bar{1}1\}$. Como se puede ver en las imágenes de SE de esta misma figura, el ángulo entre las caras piramidales y los planos perpendiculares a la dirección de crecimiento $\langle 0001 \rangle$, determinada en las medidas de XRD, es de 60° , lo cual está en concordancia con el ángulo formado por los planos $\{10\bar{1}1\}$ y $\{0001\}$. Además, la forma de los cristales tipo diamante se puede explicar teniendo en cuenta la dirección de crecimiento $\langle 0001 \rangle$ y el carácter polar de los planos $\{0001\}$. Ya se ha comentado anteriormente que los planos (0001) terminados en Zn presentan una velocidad de crecimiento mayor que los terminados en S, debido a un efecto auto-catalítico

[62], por tanto, el extremo puntiagudo del diamante se puede asociar al lugar donde están los planos Zn-(0001) con mayor ritmo de crecimiento, mientras que en el lado truncado se encontrarían los planos S-(000 $\bar{1}$).

A la vista de los resultados obtenidos en las medidas de EBSD, el dopado con Ga parece estabilizar las superficies $\{10\bar{1}1\}$ en el ZnS, ya que en el material puro estas facetas no son energéticamente favorables [146].

5.2.2. Estructuras alargadas: placas, hilos de sección triangular y lápices

En este apartado se va a analizar la morfología de las estructuras crecidas sobre el tubo de alúmina cuando el material fuente se evapora a 1300°C, es decir, de las muestras de la serie 2. La mayor diferencia con respecto a las estructuras analizadas en el apartado anterior es que éstas son alargadas, es decir, el tamaño a lo largo de su dirección de crecimiento es mucho mayor que el tamaño a lo largo de la dirección perpendicular. Esta diferencia se puede deber a que las estructuras, en vez de crecer en un lugar confinado entre dos pastillas como ocurre con las pirámides y los diamantes, crecen en un espacio más abierto y por tanto les afecta más la presencia de un flujo continuo de gas N₂. Se trataría de un efecto parecido al observado en sistemas similares, en los que un aumento del flujo de gas de transporte conduce a la formación de estructuras con mayores relaciones de aspecto [47].

El rango de temperaturas en el que crecen estas estructuras está entre 1075 y 1150°C (ver figura 5.2), similar a la temperatura de crecimiento de las pirámides. Las morfologías encontradas en este caso son muy variadas: placas, hilos con sección triangular, lápices y cristales con forma de diamante. Aunque estas estructuras parezcan muy diferentes entre sí, se ha observado que unas crecen a partir de otras y que el modo de crecimiento es similar.

Las medidas de XRD presentadas en la figura 5.8a permiten determinar la fase cristalina en la que se encuentran las estructuras. Como era de esperar, de acuerdo con las medidas analizadas en el apartado anterior, la fase mayoritaria es la wurtzita (carta JCPDS no. 36-1450), aunque también se observan algunos

5.2 Caracterización morfológica y estructural

pequeños picos correspondientes a la fase zinc-blenda (carta JCPD no. 05-0566). Esto mismo sucedía también en las nanocintas y micro-barras del ZnS puro. Por otro lado, al igual que ocurría en el sistema ZnS:Al, aparecen picos en 31.6° , 35.1° y 38.4° que se asocian al compuesto Ga_2O_3 . Aunque se analizará más en detalle las medidas de EDX de cada uno de los tipos de estructura, cabe indicar aquí que los mapas de EDX realizados sobre todas ellas no indican la presencia de oxígeno en las estructuras. En cambio, se han localizado estructuras de morfología diferente como las que se presentan en la figura 5.8b, que son enteramente de óxido de galio según indican las medidas de EDX (figura 5.8c). Por tanto, la señal de Ga_2O_3 que aparecen en los diagramas de XRD proviene de estas estructuras, que se forman a partir de Ga residual que no se incorpora en las estructuras de ZnS. De aquí en adelante se centrará en estudio sólo en las estructuras compuestas de ZnS:Ga, ya que las estructuras de Ga_2O_3 quedan fuera de nuestro estudio.

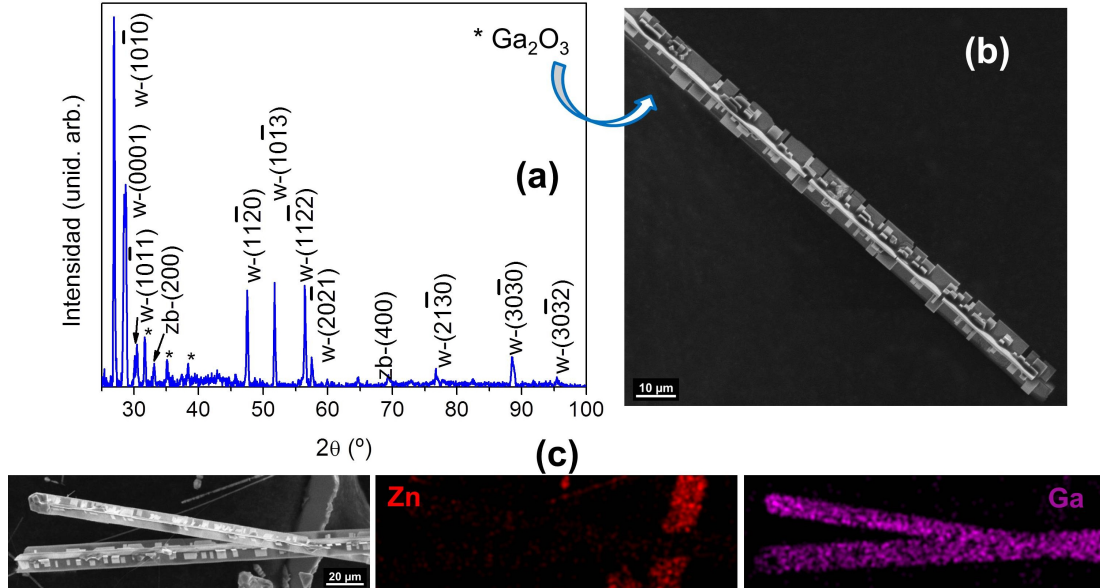


Figura 5.8: (a) Diagrama de XRD correspondiente a las estructuras de ZnS:Ga de las muestras de la serie 2. Entre las estructuras de ZnS:Ga aparecen algunas que son de Ga_2O_3 , de las que se presentan: (b) la imagen de SE y (c) el mapa de EDX.

Placas

En las muestras con menor contenido de Ga inicial (muestras A) sólo se obtienen placas. Éstas aparecen formando agrupaciones, como las que se ven en la figura 5.9a. Su longitud no supera los $1.5\ \mu\text{m}$, con una anchura de unas pocas micras y un grosor por debajo de los 300nm . A medida que se incrementa la cantidad de Ga, la longitud de las placas aumenta hasta las decenas e incluso centenas de micras y su anchura hasta las decenas de micras. Sus grosores varían entre los 300 y los 500 nm . Sobre estas placas de mayor tamaño se observa la aparición de pequeños cristales con forma triangular cubriendo una de la superficies principales de la placa (figura 5.9b). Es sobre este lado con cristales donde se observa el crecimiento de nuevas estructuras, ya sea en forma de placas secundarias (figura 5.9c) o en forma de diamantes (figura 5.9d), similares a los descritos en el apartado anterior. Cuando la cantidad de Ga incorporado es suficiente, se desarrollan a partir de las placas hilos con sección triangular y lápices, de los cuales se hablará en detalle un poco más adelante.

Para analizar con más detalle el crecimiento de las placas principales a partir de las que surgen el resto de estructuras se realizan medidas de EBSD y TEM, las cuales se presentan en la figura 5.10. A partir del patrón de Kikuchi y de la figura polar asociada a éste (figura 5.10a), se determina que las superficies de mayor tamaño en las placas pertenecen a los planos polares $\{0001\}$. De nuevo aparece una diferencia en la velocidad de crecimiento entre las caras terminadas en Zn o en S, siendo mayor en las caras polares positivas por un efecto autocatalítico [62]. Como se puede ver en la imagen de SE de la figura 5.10b, sobre esta cara se produce el crecimiento de una mayor densidad de estructuras. Además, es en esta cara donde aparecen los cristales triangulares, como se indica en el esquema de la figura 5.10c. La presencia del Ga en la subred del Zn colabora con este proceso autocatalítico, ya que se observa un aumento en la densidad de cristales triangulares y nuevas estructuras secundarias que crecen sobre las placas principales a medida que se incrementa la cantidad de dopante en el material de partida. Por otro lado, de forma similar al caso de los planos $\{10\bar{1}1\}$ en las pirámides, los planos polares $\{0001\}$ del ZnS son más favorables energéticamente para el crecimiento cuando se incorpora el Ga como dopante.

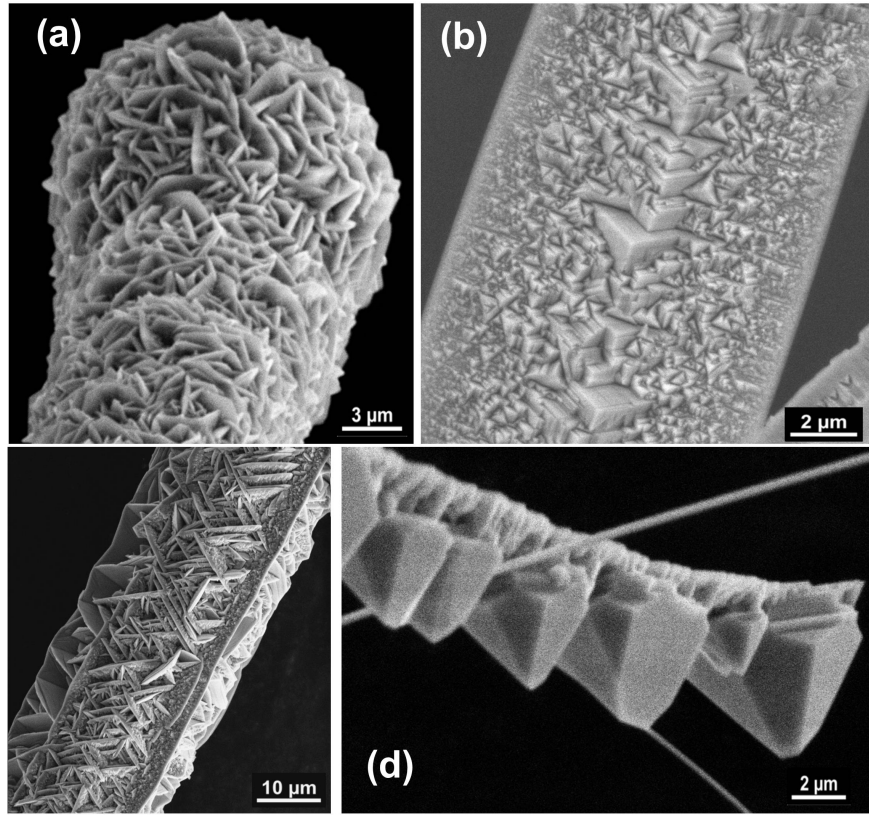


Figura 5.9: (a) Placas obtenidas para el menor contenido en Ga en el material de partida (muestras A). (b) Cristales con forma triangular creciendo sobre uno de los lados de las placas de mayor tamaño cuando la cantidad de Ga inicial se incrementa. (c) Placas secundarias creciendo a partir de la placa principal. (d) Cristales con forma de diamante creciendo sobre el lado de los cristales triangulares de una placa.

De las imágenes de TEM combinadas con su correspondiente patrón de difracción de electrones (SAED) se pueden determinar las direcciones de crecimiento de las placas. En las imágenes de TEM presentadas en la figura 5.10d y e se observa en primer lugar un contraste en forma de líneas paralelas entre sí y perpendiculares al borde. La intensidad del contraste no es uniforme a lo largo de la línea, que presenta máximos que recuerdan a la disposición de los cristales triangulares que crecen sobre una de las superficies. El patrón SAED que aparece en la figura 5.10f se obtiene en el eje de zona $[0001]$, como era de esperar a la vista de las medidas de EBSD. Considerando que la orientación de este patrón es similar a la de la imagen de la figura 5.10d, se determina que la dirección paralela al eje largo de la

Capítulo 5. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga

estructura pertenece a la familia $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, mientras que la dirección perpendicular es de la familia $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Estas direcciones se indican para mayor claridad en la figura 5.10d.

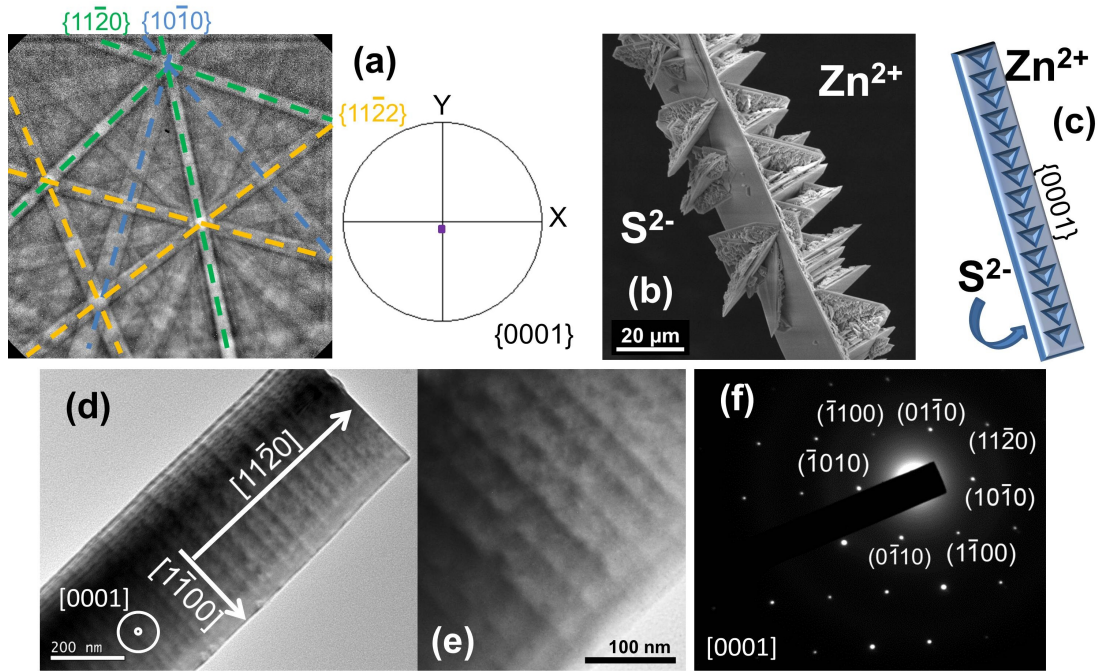


Figura 5.10: (a) Patrón de EBSD medido en la cara de mayor tamaño de una placa rectangular. La figura polar se obtiene en el eje de zona de dicha superficie. XY representa el plano donde está la estructura. (b) Imagen de SE de una placa rectangular donde el crecimiento secundario está dominado por el carácter polar de las caras de mayor tamaño de la placa. (c) Esquema del crecimiento de la placa rectangular. (d) Imagen de TEM de una placa rectangular, donde se marcan las direcciones de crecimiento. (e) Imagen TEM aumentada de una región de la placa mostrada en la imagen (d) donde se pueden distinguir los cristales triangulares. (f) Patrón SAED de la placa (d).

Sobre las placas principales de sección rectangular aparecen otras de tamaño más pequeño, principalmente creciendo a partir del lado terminado en Zn^{2+} con cristales triangulares. Estas placas secundarias suelen presentar dos tipos de simetría: triangular, como las placas de la figura 5.11a, o hexagonal, como las placas de la figura 5.11b,c. En algunas ocasiones se han observado dos placas principales perpendiculares, entre las cuales crecen de nuevo placas secundarias, como se

5.2 Caracterización morfológica y estructural

observa en la figura 5.11c. De nuevo, las placas secundarias presentan cristales triangulares en una de sus caras, lo que indicaría que estas placas también tienen superficies polares expuestas.

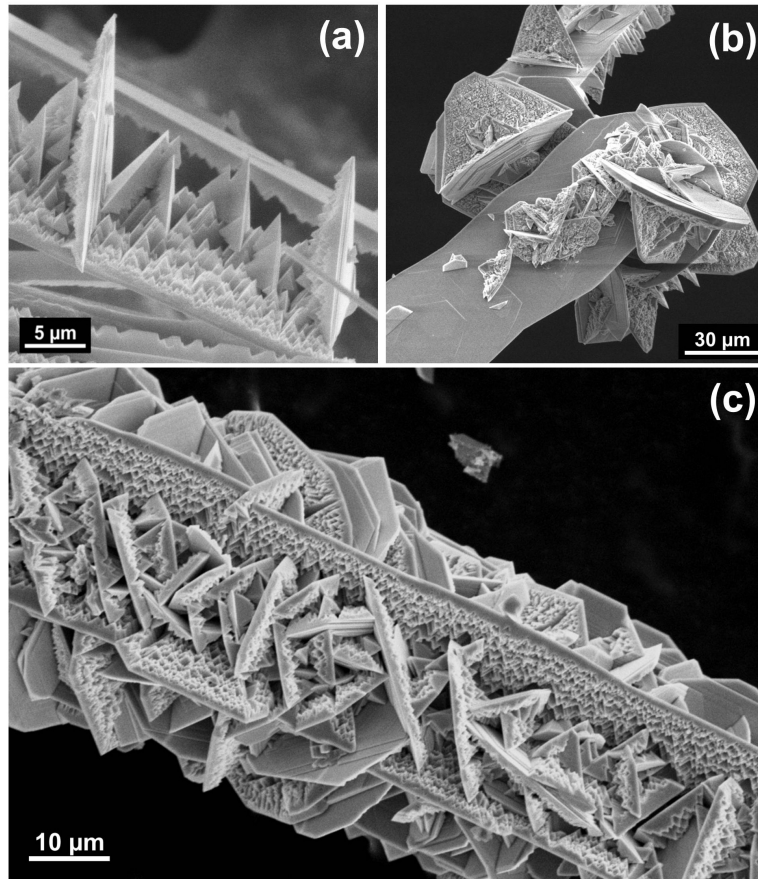


Figura 5.11: (a) Placas con simetría triangular creciendo a partir de una placa principal rectangular. (b) Placas con simetría hexagonal creciendo a partir de una principal. (c) Gran densidad de placas hexagonales entrecruzadas creciendo a partir de dos placas principales perpendiculares entre sí.

Para poder estudiar las direcciones de crecimiento de las placas secundarias se recurre a las medidas de TEM. Un ejemplo de estas medidas realizadas sobre un conjunto de placas triangulares secundarias se presenta en la figura 5.12. Hay que tener en cuenta que las placas se están observado desde uno de sus laterales, como se indica en el esquema de la figura 5.12a. Como la imagen de TEM rota al cambiar los aumentos, se incluye una imagen intermedia (figura 5.12b) entre la

imagen de la estructura completa y la imagen de alta resolución realizada sobre una placa, para poder localizar la zona en la que se está midiendo. Esta zona está marcada en las figura 5.12a y b con un círculo rojo, mientras que la imagen de HRTEM de una de las placas secundarias se muestra en la figura 5.12c. La FFT (Fast Fourier Transformation) de esta imagen permite identificar las direcciones de crecimiento (recuadro de la figura 5.12c). Esta FFT se corresponde con el eje de zona $[1\bar{1}00]$, y las distancias interplanares medidas son las de los planos $\{11\bar{2}0\}$ y $\{0001\}$. Considerando que se está viendo la placa desde un lateral, se puede concluir que las direcciones de crecimiento de estas placas secundarias son las mismas que las de las placas principales ($\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y $\langle 1\bar{1}00 \rangle$), quedando confirmada la presencia de los planos polares $\{0001\}$ en las caras de mayor tamaño. Para mayor claridad se incluye el esquema de las direcciones de crecimiento sobre una placa vista desde su lateral en la figura 5.12a y b.

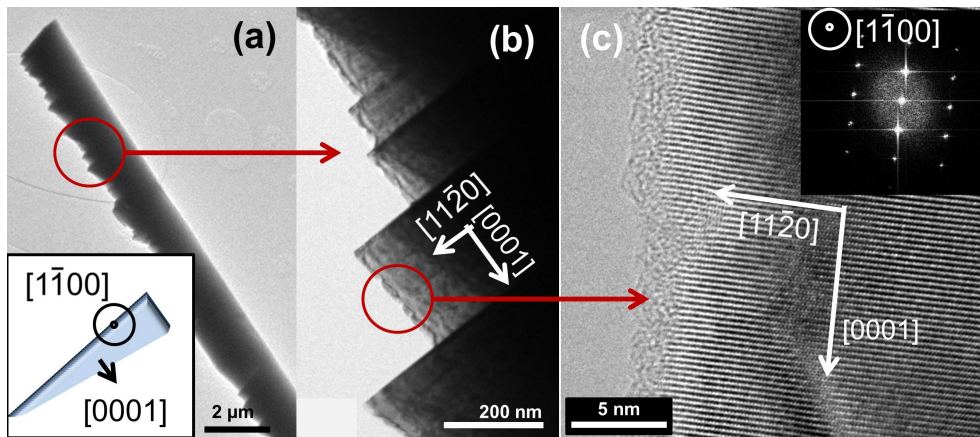


Figura 5.12: Imágenes de TEM de placas triangulares creciendo a partir de una rectangular. La orientación de las placas triangulares con respecto al observador se indica en el esquema de (a). Las direcciones de crecimiento marcadas en (b) se determinar a partir de la imagen de HRTEM y su FFT en (c).

Hilos de sección triangular

Los hilos de sección triangular crecen a partir de las placas descritas en el apartado anterior cuando se incrementa lo suficiente la cantidad de Ga en el material de partida. En concreto, aparecen algunos hilos de este tipo en las muestras tipo

5.2 Caracterización morfológica y estructural

B, pero su densidad aumenta drásticamente en las muestras tipo C. Se han localizado dos tipos de hilos con sección triangular. En los primeros (figura 5.13a y b) sus lados forman 120° , 30° y 30° entre ellos, es decir, presentan sección triangular isósceles. Los segundos (figura 5.13c y d), generalmente de mayor tamaño, tienen una sección muy próxima a triángulo equilátero. Los hilos de sección isósceles suelen presentar tamaños de lado entre 1 y $2\ \mu\text{m}$, mientras que los lados de los hilos sección equilátera están entre 1 y $10\ \mu\text{m}$. La longitud de estos hilos puede ser desde decenas hasta cientos de micras.

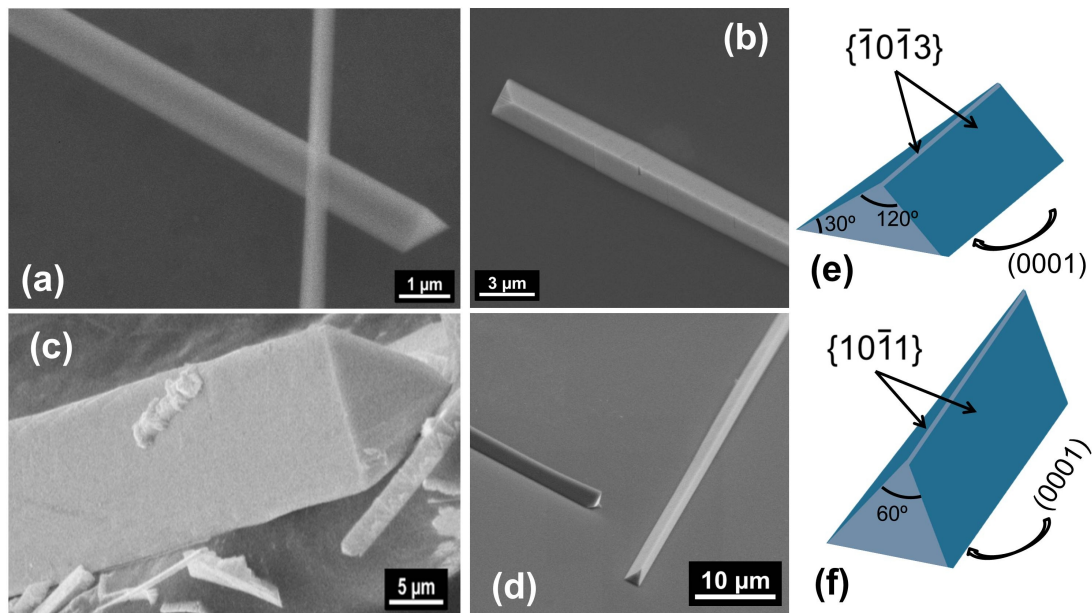


Figura 5.13: Imágenes de SE de hilos con sección triangular: (a)-(b) isósceles; (c)-(d) equilátero. Esquema de los ángulos y las orientaciones de las caras que forman los hilos de sección triangular (e) isósceles; (f) equilátera.

Para determinar las orientaciones de las caras de los hilos se realizan medidas de EBSD. En aquellos con sección triangular isósceles se observa que aparecen dos tipos de superficies: la $\{10\bar{1}3\}$ (figura 5.14a) y la $\{0001\}$ (figura 5.14b). En concreto, los planos $\{0001\}$ aparecen en la base de los hilos, mientras que los $\{10\bar{1}3\}$ forman las otras dos caras. Estos planos concuerdan con los ángulos observados para el triángulo isósceles, ya que los planos $\{10\bar{1}3\}$ forma 30° con los basales $\{0001\}$. Un esquema de las facetas de los hilos de sección isósceles se presenta en la figura 5.13e.

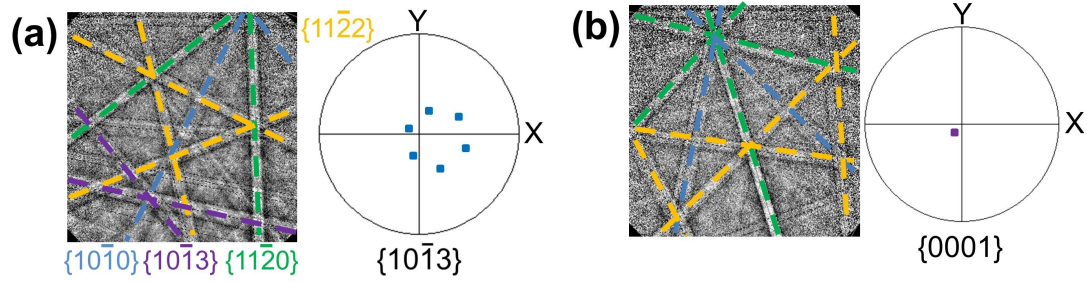


Figura 5.14: (a) Patrón de EBSD, con su correspondiente figura polar, de la faceta lateral de un hilo de sección isósceles. (b) Patrón de EBSD, con su correspondiente figura polar, de la faceta basal.

Aunque la geometría del sistema EBSD no permite medir las caras laterales de los hilos de sección equilátera, se puede inferir las caras de estos hilos a la vista de las medidas obtenidas en otras estructuras. En primer lugar, los planos que se encuentran en la base serán $\{0001\}$, al igual que ocurre en los triángulos de sección isósceles. Las otras dos caras forman 60° con estos planos basales. Estos planos forman 60° con los $\{0001\}$, con lo que es probable que las otras dos facetas de los hilos de sección equilátera pertenezcan a la familia $\{10\bar{1}1\}$. Esto concuerda con las observaciones realizadas anteriormente en las pirámides, en las que el Ga favorece la aparición de los planos $\{10\bar{1}1\}$. Un esquema de las caras de este tipo de hilos aparece en la figura 5.13f.

La aparición de este tipo de estructuras se explica mediante la combinación de dos mecanismos de crecimiento: el crecimiento y coalescencia de los cristales triangulares que aparecen en una de las superficies polares de las placas por una parte y el apilamiento de sucesivas placas triangulares unidas por dichos cristales triangulares por otra. Ambos modos de crecimiento se ilustran en las imágenes de las figuras 5.15a-c y 5.16a. El segundo mecanismo se puede confirmar con las imágenes de TEM que aparecen en la figura 5.16b-e. En esta serie de imágenes se muestran aumentos de distintas regiones de una misma estructura (presentada en la figura 5.16b), donde se observa que en el extremo aparecen placas triangulares bien diferenciadas (figura 5.16c), que al avanzar a lo largo de la dirección de la estructura se agrupan, disminuyendo su tamaño con respecto al tronco de la estructura (figura 5.16d), hasta que finalmente no se llegan a

5.2 Caracterización morfológica y estructural

distinguir (figura 5.16e). En la figura 5.16e (donde el hilo ya está formado) se observan una serie de franjas oscuras que presentan la misma inclinación que el borde de las placas al inicio de la estructura (ver las líneas rojas marcadas en las figura 5.16c y e). Estas franjas oscuras pueden ser los puntos en los que las placas se unen, acomodando sus redes cristalinas a través de diferentes defectos como maclas o faltas de apilamiento.

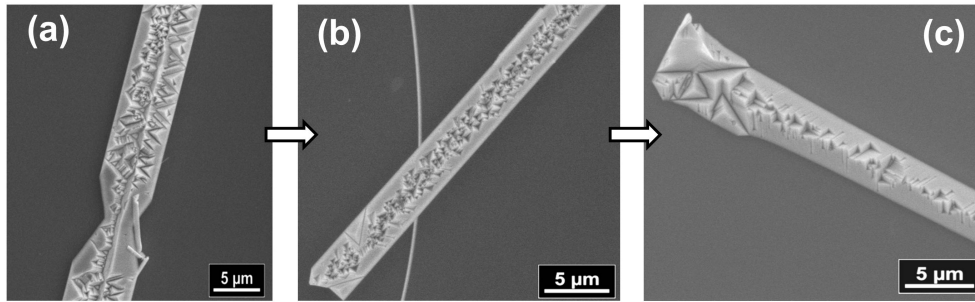


Figura 5.15: (a)-(c) Crecimiento de un hilo de sección triangular a partir de la coalescencia de cristales triangulares.

De hecho, en las imágenes de TEM de alta resolución obtenidas sobre algunas de estas franjas oscuras en los hilos se llegan a identificar las maclas y faltas de apilamiento. En la figura 5.17a se puede ver una macla, en la que los planos marcados con una línea punteada roja en el lado derecho de la imagen están rotados 120° con respecto a los planos marcados con la línea azul en el lado izquierdo. En cambio, en figura 5.17b se observa la formación de una dislocación en el extremo de un plano extra (marcado con una línea roja) introducido en la secuencia de apilamiento (líneas blancas).

Para completar el estudio del crecimiento, se han realizado medidas de HR-TEM sobre hilos completos, en zonas libres de defectos. Algunas de estas imágenes se presentan en la figura 5.18. En la figura 5.18a aparece el hilo en el que se está midiendo a bajos aumentos, con la zona en la que se obtiene la imagen a mayores aumentos marcada con un círculo rojo. A partir de las distancias interplanares de la imagen de alta resolución (figura 5.18b) parece que la dirección de crecimiento del hilo es la $[21\bar{3}0]$. Sin embargo, una inspección más detallada de la FFT de esta imagen (figura 5.18c) indica la presencia de al menos dos ejes

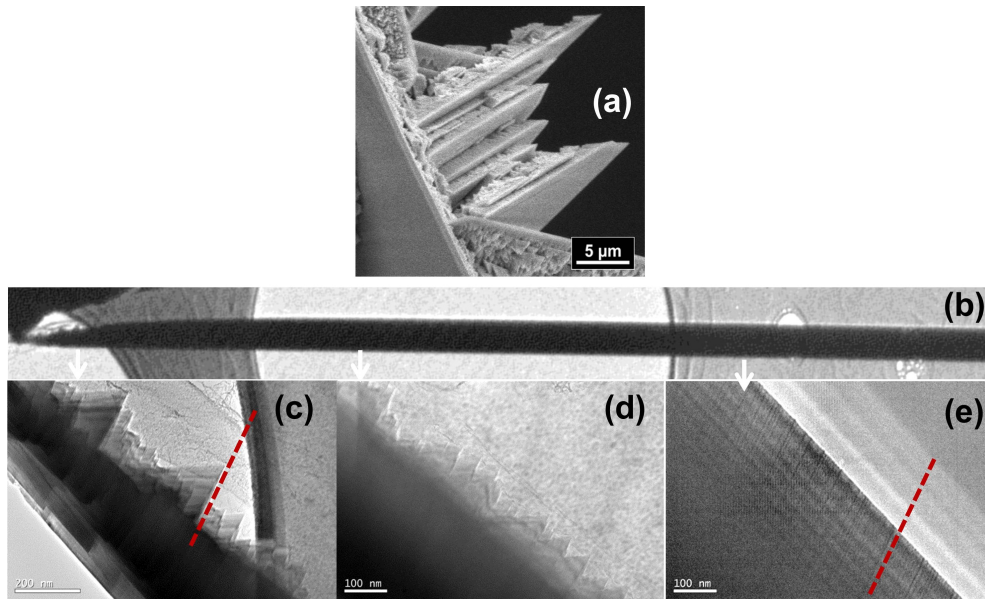


Figura 5.16: (a) Coalescencia de placas apiladas. (b) Imágenes de TEM de una estructura en la que se observa la evolución de placas apiladas a un hilo de sección triangular.

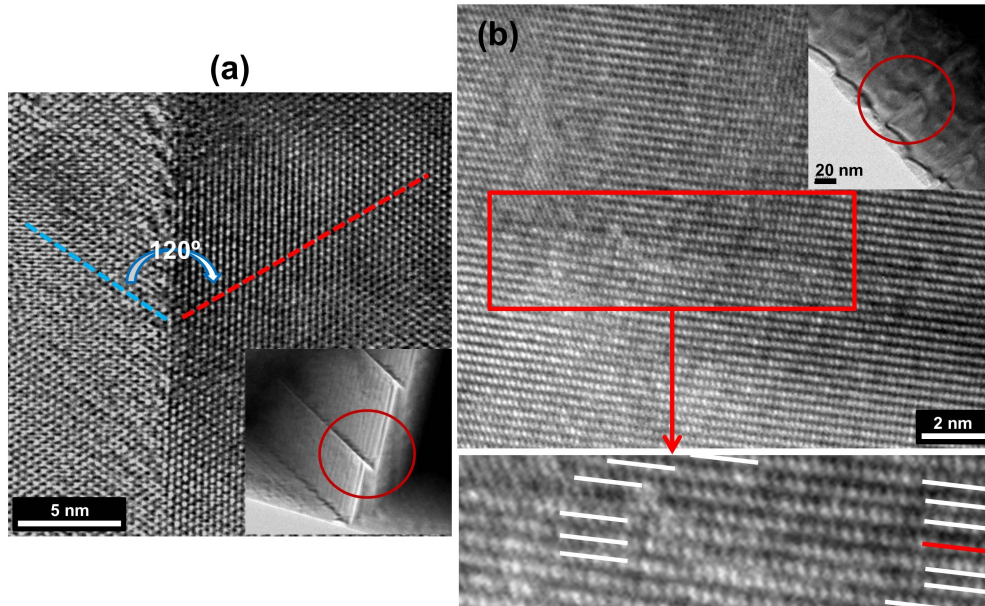


Figura 5.17: (a) Macla con un giro de 120°. (b) Dislocación asociada a un plano extra en la secuencia de apilamiento. En cada una de las figuras se incluye una imagen de TEM a bajos aumentos indicando (con un círculo rojo) la zona de los hilos donde se está tomando la imagen de alta resolución.

5.2 Caracterización morfológica y estructural

de zona: $[0001]$ (marcado con las flechas de color azul) y $[10\bar{1}0]$ (marcado con las flechas de color verde), correspondientes a las posibles caras del hilo figura 5.18d. La rotación de la estructura permite obtener el SAED de cada uno de los ejes de zona por separado (figura 5.19), lo que apoya la idea de que los hilos presentan al menos dos caras de distinta naturaleza.

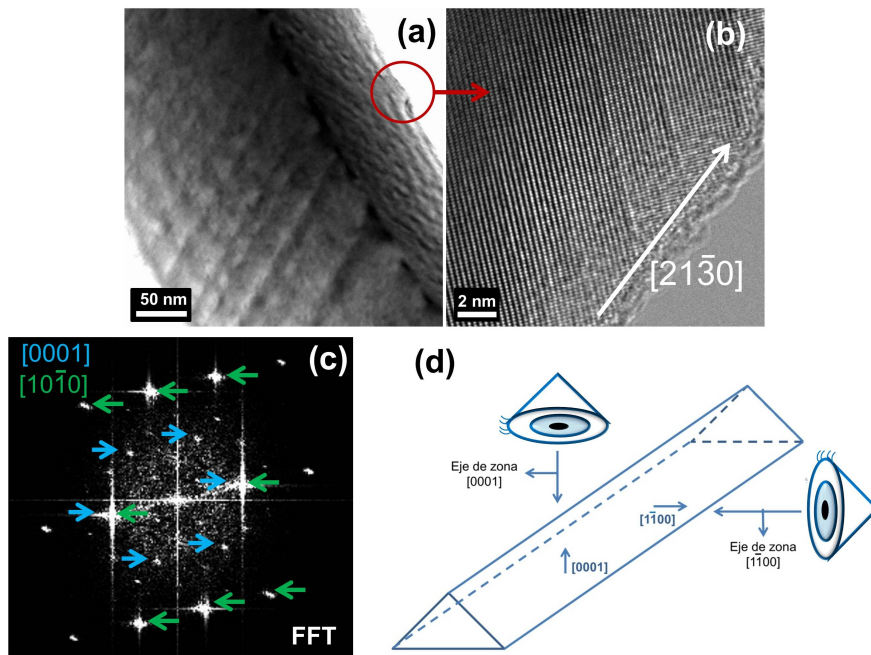


Figura 5.18: Imágenes de (a)TEM y (b) HRTEM de un hilo de sección triangular. (c) FFT de la imagen de alta resolución presentada en (b), en donde se indican los dos ejes de zona superpuestos. (d) Esquema de los dos puntos de vista del hilo que dan lugar a los dos ejes de zona observados en la FFT.

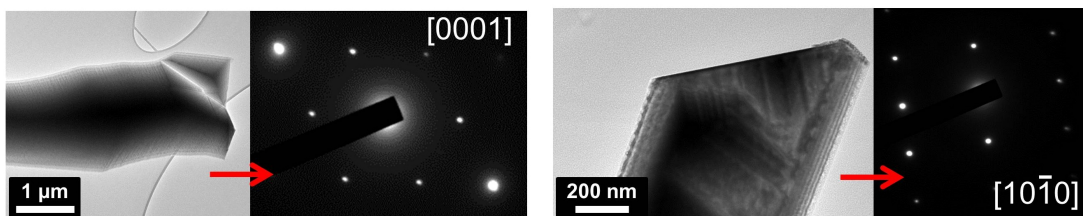


Figura 5.19: SAED de hilos orientados en diferentes ejes de zona.

Lápices

Al igual que ocurre con los hilos de sección triangular, los lápices crecen a partir de placas cuando la cantidad de Ga en el material de partida aumenta, y se obtienen principalmente en las muestras tipo C. Las sucesivas etapas de crecimiento a partir de placas con forma hexagonal se presentan en la figura 5.20. Los cristales triangulares que se desarrollan en la superficie polar terminada en Zn

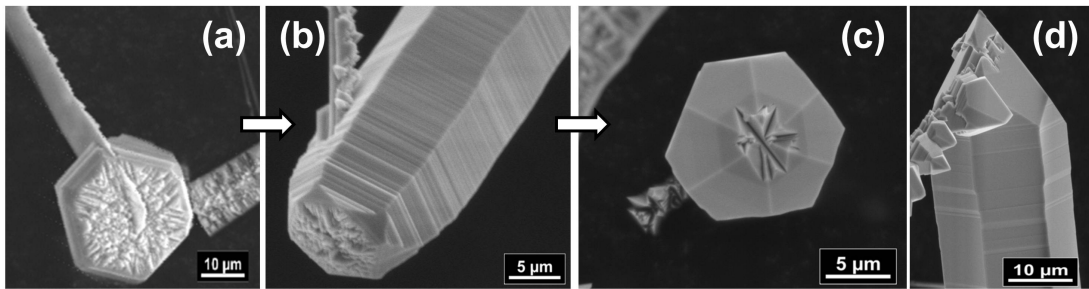


Figura 5.20: (a)-(b) Crecimiento de un lápiz a partir del apilamiento de placas hexagonales. (c)-(d) Cristales triangulares cerrando la punta de los lápices.

inducen el crecimiento de sucesivas placas hexagonales (figura 5.20b), llevando a la formación del lápiz por la unión de las sucesivas placas apiladas. En numerosos lápices completos es posible ver muescas o depresiones en las caras laterales de los lápices, que puede proceder de la unión no completada de las placas apiladas. Este mecanismo de crecimiento de la estructura por apilamiento de placas también se ha visto en el crecimiento de nanohilos de ZnS:Ga [76]. Una vez completado el cuerpo del lápiz, parece que la punta se cierra por la coalescencia de cristales triangulares, como se ve en las figura figura 5.20c y d. Este mecanismo es el mismo observado en los hilos de sección triangular. Por tanto, hilos de sección triangular y lápices crecen según el mismo modelo, y las diferencias de morfología se deben a la forma de la placa inicial sobre la que se forma la estructura.

En la figura 5.21 se presentan imágenes de SE de algunos lápices. Estas estructuras tienen lados de tamaño entre 20 y 60 μm y longitudes de cientos de micras. En general, los lápices terminan en punta, aunque algunos también pueden estar truncados o presentar alguna estructura creciendo a partir de esta punta, como se muestra en las imágenes de la figura 5.21c y d.

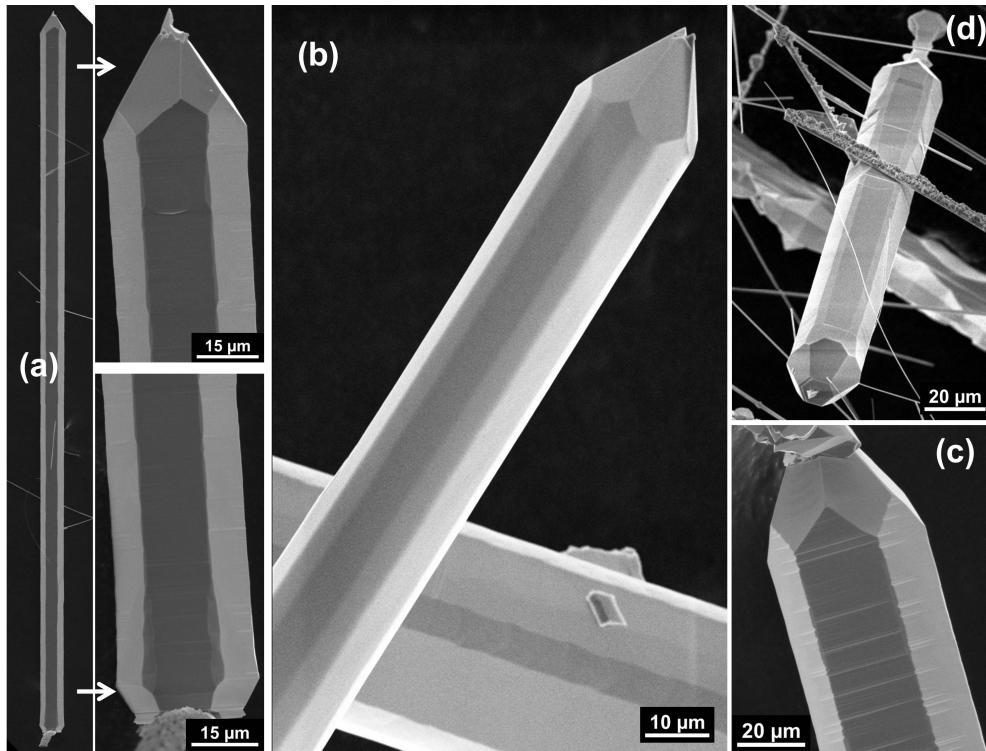


Figura 5.21: Imágenes de SE de diversas estructuras con forma de lápiz.

Las medidas de EBSD realizadas sobre estas estructuras se presentan en la figura 5.22a, e indican que las caras laterales están formadas por planos $\{10\bar{1}0\}$, como era de esperar por la simetría hexagonal de estas estructuras. Teniendo en cuenta que la dirección $[0001]$ es perpendicular a las placas hexagonales, se puede determinar que la dirección de crecimiento de los lápices es la $[0001]$. Por último, las caras que forman la punta pueden ser de la familia de planos $\{10\bar{1}1\}$, en concordancia con las caras observadas en las pirámides descritas en el apartado anterior y con el ángulo de 60° formado entre los planos $\{0001\}$, perpendiculares a la dirección de crecimiento, y los planos de la punta. Un esquema del crecimiento de un lápiz se presenta en la figura 5.22b.

Finalmente se estudia la incorporación del Ga en las estructuras con medidas de EDX. La tendencia observada con estas medidas es que la cantidad de Ga es ligeramente mayor en aquellas estructuras que tienen expuestas caras polares con cristales triangulares en su superficie. En particular, las placas presentan un contenido en Ga entre un 1.9 y un 2.2% at. En cambio, en lápices, hilos y

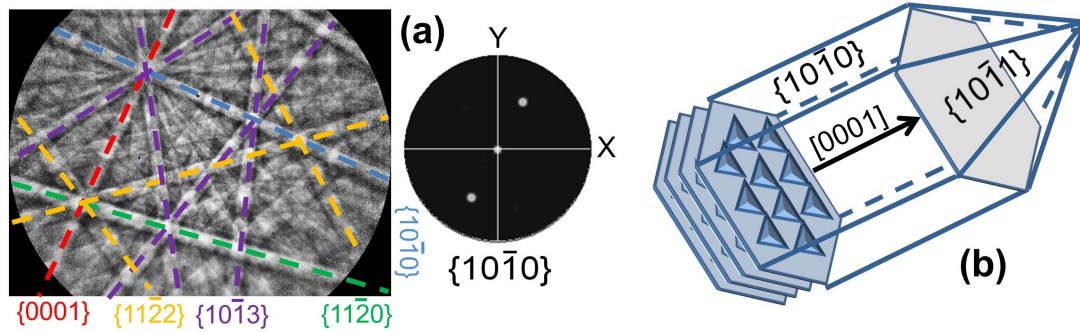


Figura 5.22: (a) Patrón de EBSD y figura polar de una de las caras laterales del lápiz. (b) Esquema del crecimiento de un lápiz a partir de las placas hexagonales.

diamantes formados completamente el % at. de Ga desciende a valores entre 1.7-1.8, mientras que si se realizan las medidas sobre hilos que todavía presentan vértices superiores incompletos (como aquellos que aparecen en la figura 5.15a-c) se obtiene una cantidad de Ga similar a la de las placas. También sucede esto en el caso de las puntas incompletas de los lápices, en donde aumenta hasta el 2.0 % at. la cantidad de Ga incorporado. Esto indica que el Ga favorece el efecto auto-catalítico en las caras polares positivas.

5.3. Medidas de absorción

Para realizar una primera caracterización de la estructura de bandas de las estructuras de ZnS dopado con Ga, se llevan a cabo medidas de absorción. Las estructuras seleccionadas para realizar estas medidas son las pirámides y diamantes, con la menor y la mayor cantidad de Ga incorporado. Es decir, se ha medido la absorción de estructuras con 1-2 % at. y con 5-7 % at de Ga para poder estudiar el efecto del dopante.

Las medidas de absorción para ambos grados de dopado se presentan en la figura figura 5.23. El espectro obtenido para las estructuras menos dopadas (figura 5.23a) se asemeja bastante al del material no dopado presentado en el capítulo 3. Como ya se explicó entonces, en la zona de mayor incremento de la absorción, asociada a transiciones entre banda de valencia y conducción, se observa un hombro a menores energías. Este hombro se asocia a transiciones entre niveles

donores o aceptores poco profundos y las bandas de valencia o conducción, cuya banda de absorción tiene un umbral E_i por debajo de E_g , siendo E_i la energía de enlace de la impureza [124].

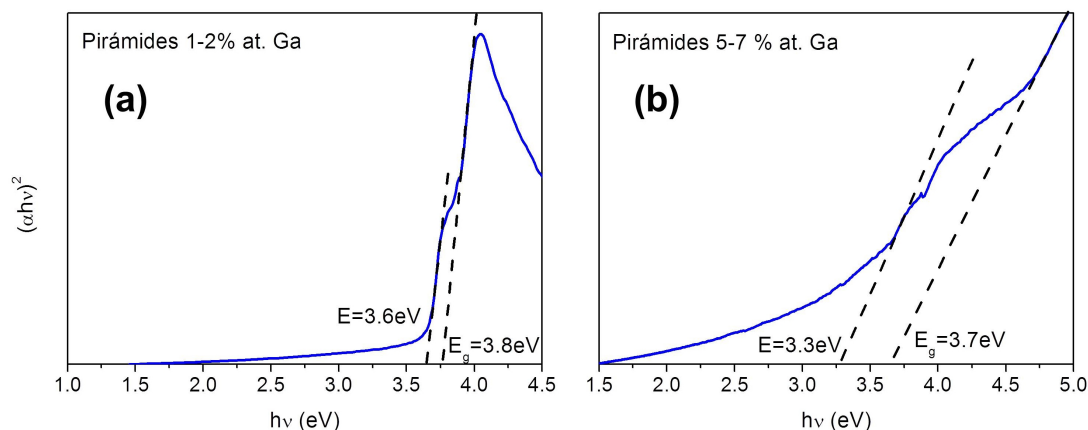


Figura 5.23: Representación de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$, siendo α la absorción del material.

Al aumentar la cantidad de Ga (figura 5.23b) se observa un aumento de la absorción en la región visible, que puede estar asociado a la aparición de un mayor número de niveles de defectos dentro de la banda de energía prohibida. Estos defectos pueden aparecer para compensar la diferencia de carga producida cuando se introduce el dopante, lo cual se observó también en las estructuras de ZnS:Al. El borde de absorción asociado a la transición banda-banda no aparece tan claramente definido. Se ha dibujado una línea paralela a la zona en la que cambia la pendiente del espectro, y que se extiende hasta el eje de abscisas. El corte del nuevo borde de absorción con el eje se produce aproximadamente en 3.3eV. La diferencia en el valor para la banda de energía prohibida se asocia a los niveles de la impureza donora (el Ga) localizados por debajo de la banda de conducción. A partir de estos datos se puede estimar, comparando con el valor de la banda prohibida (3.7eV), que el nivel introducido por el Ga se encuentra a unos 0.4eV por debajo de la banda de conducción. Esta estimación de la posición del nivel asociado al Ga se ajusta bastante bien al valor encontrado en la literatura (0.42eV por debajo de la banda de conducción según [153]).

5.4. Catodoluminiscencia (CL)

La introducción del Ga como impureza donora en la red del ZnS da lugar a un cambio en las propiedades luminiscentes del material. Esto es debido no sólo al nivel asociado a la impureza, sino también a niveles asociados a defectos simples o complejos creados para compensar la diferencia de carga introducida por el Ga^{3+} . En este apartado se va a analizar el efecto del Ga en la luminiscencia de las estructuras de ZnS a partir de las medidas de catodoluminiscencia (CL) realizadas en el SEM. En los espectros de CL recogidos en las estructuras tipo pirámide y diamante (serie 1) la incorporación del Ga es el factor dominante en las propiedades luminiscentes, mientras que en las estructuras alargadas (serie 2) la CL está determinada principalmente por el carácter de los planos cristalográficos expuestos. A continuación se va a estudiar más en detalle cada uno de estos efectos.

Pirámides y diamantes

Como en los análisis realizados anteriormente, hay que recordar la emisión luminiscente que presenta el ZnS puro, tratado a las mismas condiciones térmicas que el material dopado, para poder determinar el efecto del dopante. El ZnS tratado a altas temperaturas (1200°C , 2h) presenta una emisión intensa en la región verde, centrada en 2.4 eV, asociada a estados de vacantes [131-133]. En cambio, los espectros de CL de las pirámides y diamantes de ZnS:Ga muestran una emisión ancha centrada en 2.8eV, como se observa ver en la figura 5.24. En esta región de energías es donde se suelen encontrar las emisiones relacionadas con defectos complejos formados por vacantes de zinc y átomos donores, es decir, las emisiones auto-activadas asociadas a centros A [128, 139]. En concreto, las vacantes de zinc se pueden generar en torno al átomo donador para compensar el exceso de carga del Ga^{3+} . De esta forma la emisión asociada a estos complejos es dominante para cualquier cantidad de Ga incorporada a las estructuras. Esta emisión se ha observado también en cristales de ZnS codopados con Ga y Al [157], y se ha asociado a una recombinación entre un donador y un aceptor profundo (centro A) fuertemente acoplados. Teniendo en cuenta que el Al es impureza nativa en el ZnS comercial (según la hoja de especificaciones contiene 1.2 ppm de

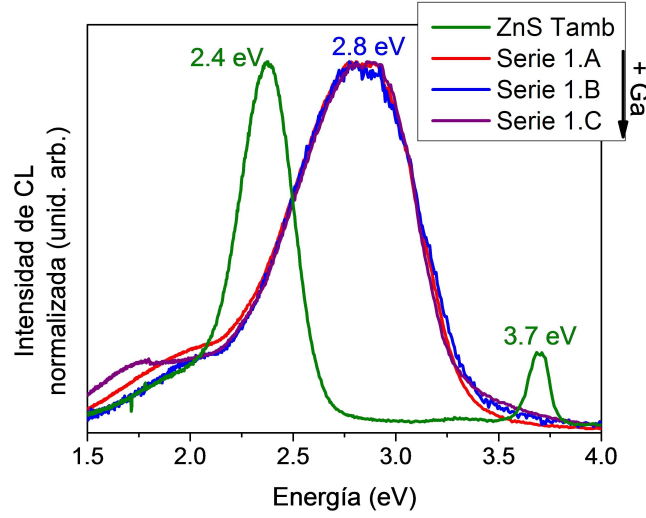


Figura 5.24: Espectros de CL medidos a 300K del material puro y de las pirámides y diamantes de ZnS:Ga con diferentes niveles de dopado.

Al), la emisión observada en este trabajo puede estar relacionada con la estudiada en [157]. Según estos autores, el Ga también es capaz formar centros A ($V_{Zn}-Ga_{Zn}$) como los descritos para el Al en el capítulo anterior. Por otra parte, una banda de emisión en esta región del espectro también se observa en cristales de Ga_2S_3 [158], lo que refuerza la hipótesis de la relación de la banda en 2.8 eV con los iones Ga^{3+} en posiciones de Zn^{2+} .

Además de la banda azul, se observa otra menos intensa en la región naranja, centrada en torno a 2.0 eV. Esta banda es similar a la que se ha visto en otras ocasiones en el ZnS puro, por lo que podría estar relacionada con los mismas impurezas (O, Cu [12, 134, 135]). Sin embargo, se han encontrado en la literatura estudios en los que el dopado [156] o codopado con Ga y Al [153] produce una emisión en este rango de energías. En cristales de Ga_2S_3 también se observa emisión en el naranja [158], lo que sugiere que la banda en 2.0 eV observada en nuestro caso podría estar relacionada, al igual que la banda en 2.8 eV, con el dopado con Ga. Por último, se observa una reducción de la emisión cercana al borde de banda debido a la introducción de defectos radiativos o no radiativos que compiten con esta emisión.

En cuanto a la emisión de CL de las estructuras dopadas medida a la tem-

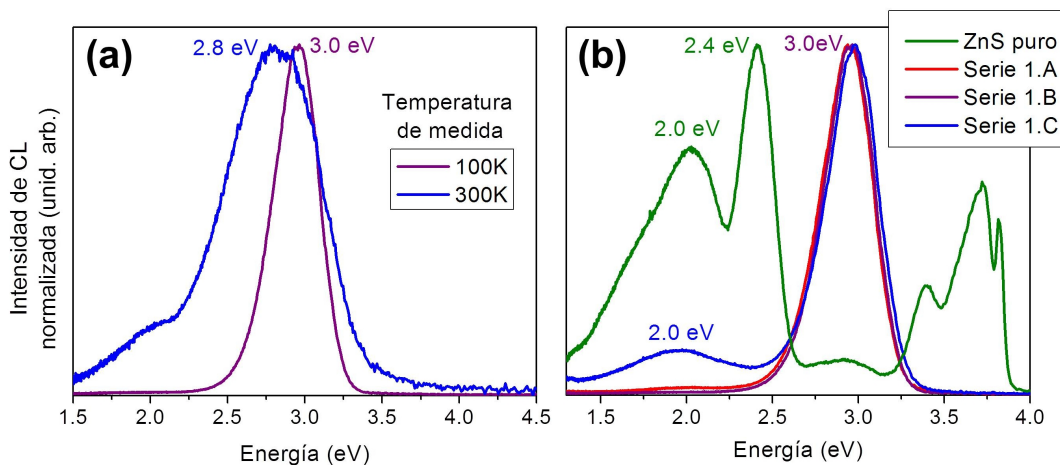


Figura 5.25: (a) Comparativa del espectro medido a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido en las pirámides y diamantes de ZnS:Ga. (b) Espectros de CL medidos a 100K del material puro y de las pirámides y diamantes de ZnS:Ga con diferentes niveles de dopado.

peratura de nitrógeno líquido (figura 5.25a), se observa un cambio en la emisión dominante, pasando a tener una banda en la región violeta del espectro centrada en 3.0 eV. Esta emisión puede estar relacionada con el dopado con Ga, ya que no aparece en el espectro de emisión del ZnS puro medido a baja temperatura, como se observa ver en la figura 5.25b. De nuevo, a esta temperatura de medida, la emisión del borde de banda del ZnS reduce su intensidad en las estructuras dopadas en favor de la emisión relacionada con defectos.

El desplazamiento de la emisión hacia el violeta junto con el alto valor de anchura que presenta la banda de emisión a temperatura ambiente indica que esta banda es compleja y está compuesta por varias componentes. Para investigar más en profundidad este punto, se ha medido el espectro de CL a diferentes temperaturas. En la figura 5.26a se representan los espectros normalizados en intensidad para poder comparar el cambio en las intensidades relativas de cada componente, mientras que en la figura 5.26b se muestra la variación de intensidad real de los espectros. Como se puede ver en la figura 5.26a, al reducir la temperatura se observa una reducción de la anchura de emisión a la vez que se produce el desplazamiento del máximo hacia el violeta. En la figura 5.26c se representa

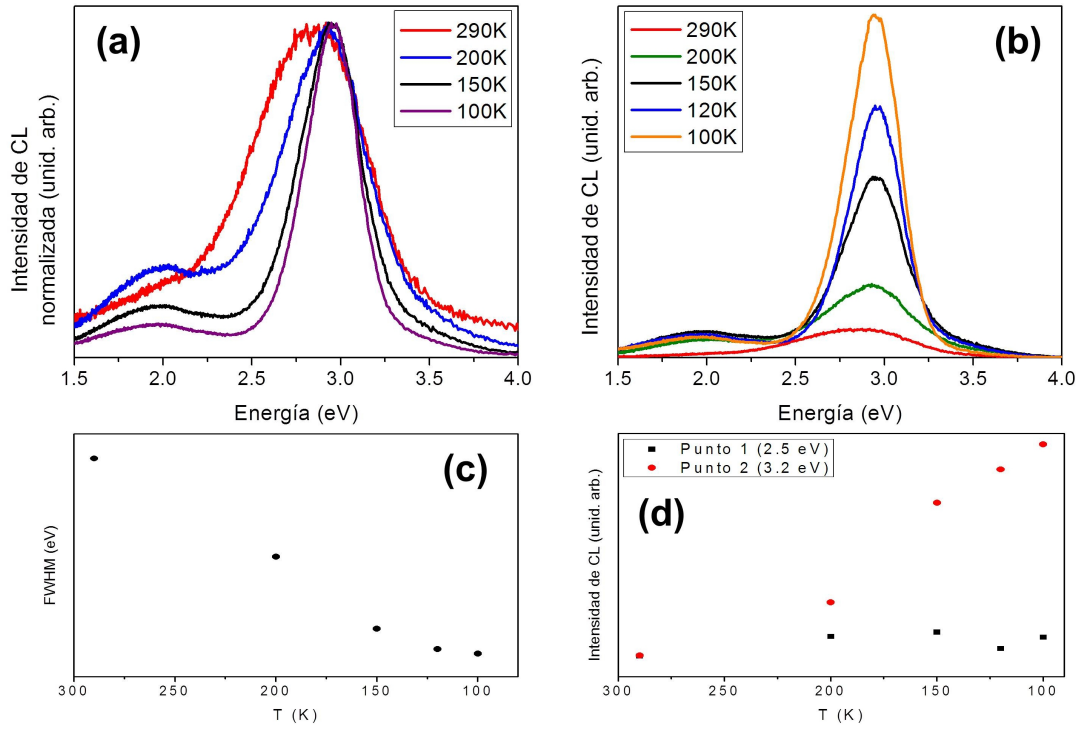


Figura 5.26: (a)-(b) Evolución de la señal de CL con la temperatura. (c) Evolución con la temperatura de la anchura a medio pico de la banda de emisión. (d) Evolución con la temperatura de la intensidad de CL en dos puntos en torno al máximo de emisión.

la evolución con la temperatura de la anchura a medio pico (FWHM), en donde se ve claramente la reducción de la anchura de la emisión. Por otro lado, en la figura 5.26d se muestra la evolución con la temperatura de la intensidad en dos puntos a ambos lados del máximo de emisión, en 2.5 y 3.2 eV. En esta gráfica se ve que a la vez que la anchura de la emisión se reduce, aumenta la intensidad en 3.2 eV, mientras que la intensidad en 2.5 eV se mantiene prácticamente sin cambios. Esto sugiere que el desplazamiento en energías de la emisión luminiscente se está produciendo por un aumento de una componente centrada en 3.0 eV.

A la vista de estos resultados, la emisión a temperatura ambiente parece estar formada por al menos dos componentes: una verde similar a la observada en el material puro relacionada con estados de vacantes, y otra violeta en 3.0 eV, relacionada con defectos asociados al Ga (por ejemplo Ga_{Zn} o bien complejos

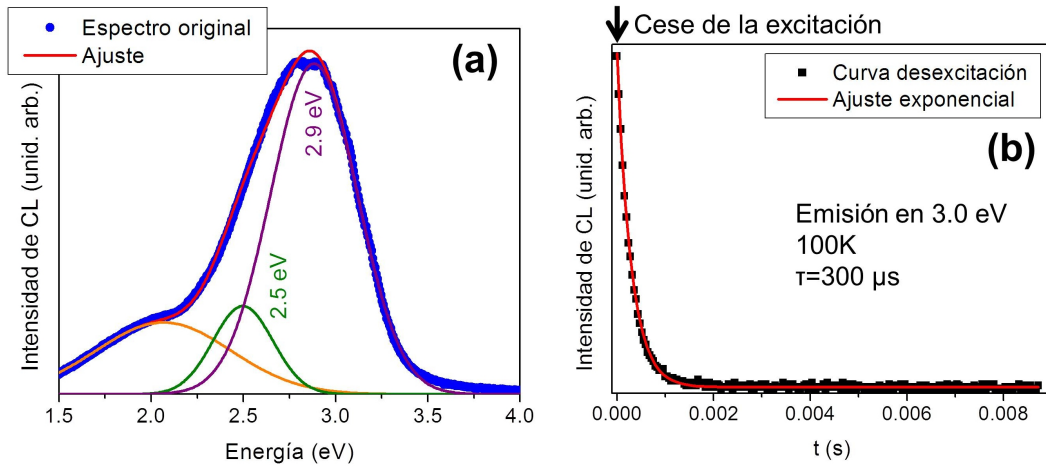


Figura 5.27: (a) Deconvolución a gaussianas de la emisión de las pirámides y diamantes de ZnS:Ga a 300K ($R^2=0.998$). (b) Curva de desexcitación de la intensidad de CL de la banda violeta de las las pirámides y diamantes de ZnS:Ga a 100K.

$V_{Zn-Ga_{Zn}}$). En la figura 5.27a se muestra la deconvolución de esta banda, donde se ve que la suma de ambas componentes ajusta bastante bien a la banda de emisión observada. De la evolución con la temperatura de la banda violeta en 3.0 eV se obtiene también la energía de activación de dicha banda, que resulta ser de 62 meV. Por último, de la curva de decaimiento de esta emisión presentada en la figura 5.27b se obtiene un tiempo de vida de aproximadamente 300 μs .

Para caracterizar la distribución de los defectos relacionados con las emisiones luminiscentes, se han realizado medidas de CL con resolución espacial. Se observa la aparición de franjas brillantes en numerosas pirámides y en algunos diamantes, como se puede ver en las imágenes de la figura 5.28.

Se distinguen dos tipos de contraste. El primero de ellos consiste en franjas brillantes verticales que recorren la pirámide o el diamante desde la base hasta la punta (figura 5.28a,c y d). Estas franjas suelen aparecer en la zona central de las caras, recorriéndolas de arriba a abajo y cruzando en algunas ocasiones de una cara a otra, como en el caso de la figura 5.28a. El segundo tipo de contraste consiste en un conjunto de bandas brillantes y manchas sin forma definida observadas principalmente en la base de las pirámides (figura 5.28b). Estas bandas

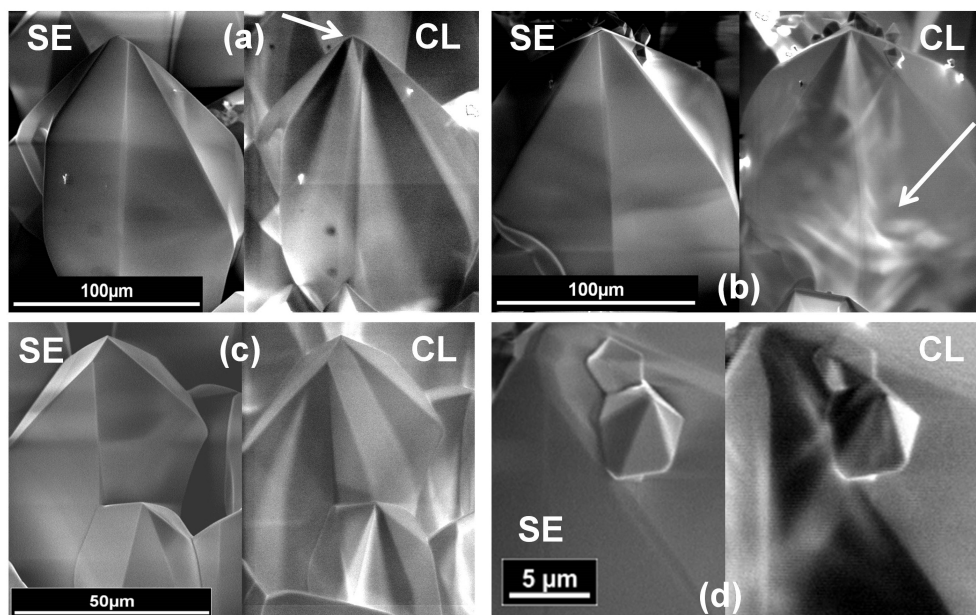


Figura 5.28: (a)-(c) Imágenes de CL de pirámides de ZnS:Ga. (d) Imagen de CL de diamantes de ZnS:Ga.

brillantes aparecen también en la región de la punta de la pirámide a partir de la que surgen los diamantes (figura 5.28b y d).

Para comprender mejor el origen de las franjas brillantes observadas en las imágenes de CL se miden los espectros de emisión en esas zonas y fuera de ellas. La comparativa de ambos espectros se presenta en la figura 5.29a. Se observa que los cambios en el espectro son muy ligeros, con un aumento de la intensidad relativa de la banda naranja en las regiones brillantes, lo que sugiere una relación entre estas zonas con defectos y la emisión naranja. Si se miden espectros a diferentes voltajes de aceleración (figura 5.29b) se observa que la banda naranja aumenta con el voltaje, indicando que estos defectos dominan más en una región profunda de las estructuras. Debido a la forma de las franjas de mayor emisión y a que no se observa en las medidas de EDX que ningún elemento esté distribuido inhomogéneamente en las estructuras, el aumento de emisión podría estar relacionado con tensiones creadas durante el proceso de crecimiento, para mantener una morfología que no es energéticamente favorable para el ZnS puro. Ya se ha observado el incremento en la luminiscencia o de determinadas bandas de emisión

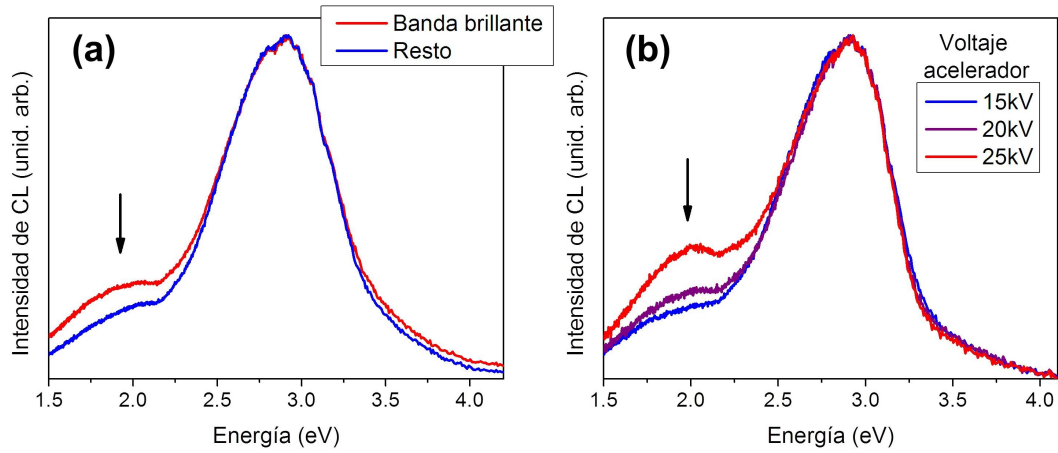


Figura 5.29: (a) Espectros de CL a 300K tomados sobre una de las franjas brillantes observadas en CL y sobre el resto de la estructura. (b) Cambio en el espectro de CL de las pirámides al aumentar el voltaje acelerador.

en estudios de ZnS y otros semiconductores II-VI deformados [159-161], por lo que las emisiones observadas en la región naranja-roja pueden estar relacionadas con la acumulación de defectos como dislocaciones inducidos por la deformación creada por las tensiones, o bien por la interacción de dichas dislocaciones con los centros radiativos responsables de dicha emisión.

Aunque posteriormente se realizará un análisis más completo de la espectroscopia raman, se adelantan aquí unos resultados relevantes para la cuestión que nos ocupa. Se ha medido toda una serie de espectros raman sobre puntos desde la punta hasta la base de una pirámide. De todos esos puntos, se han seleccionado los 5 puntos marcados en la figura 5.30a. Si se representa el pico de LO correspondiente a estos cinco puntos (figura 5.30b), se observa un aumento de la anchura de los picos hacia la base de la pirámide (figura 5.30c). Este ensanchamiento del pico raman se hace más evidente hacia menores frecuencias. En estudios raman anteriores realizados en diversos materiales [97] se asocia el ensanchamiento de los picos raman a la presencia de tensiones y desorden en la red cristalina, por lo que la hipótesis de que las tensiones residuales son las responsables del contraste en las imágenes de CL se refuerza con estas medidas.

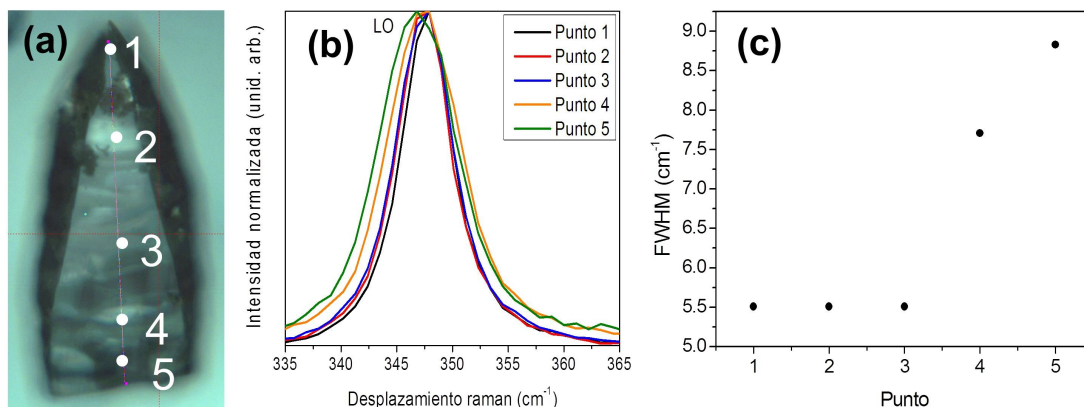


Figura 5.30: (a) Imagen óptica de una pirámide, donde se marcan los puntos en los que se han medido los espectros raman mostrados en (b). (c) Anchura a media altura del pico raman LO en los puntos marcados en (a).

Estructuras alargadas

Las diferencias observadas en la emisión de CL de las estructuras alargadas de la serie 2 parecen estar asociadas al tipo de cara expuesta en la estructura. A temperatura ambiente, si se compara la emisión de luminiscencia de las placas, únicas estructuras que aparecen para cualquier % at. de Ga, el cambio más significativo es un ligero desplazamiento de la emisión hacia el azul conforme aumenta la cantidad de Ga inicial en el material de partida (figura 5.31). Este desplazamiento es similar al observado en las pirámides y en los diamantes aunque de menor magnitud, y está asociado, como ya se ha discutido, a la introducción de niveles de defectos en la banda de energía prohibida inducidos por la incorporación de Ga.

Sin embargo, la influencia del Ga en la luminiscencia se hace muy patente en los espectros de CL medidos a temperatura de nitrógeno líquido. En las estructuras alargadas estudiadas (placas, hilos con sección triangular y lápices) se observa un cambio en la emisión de CL dependiendo bien de la polaridad de las caras o bien de si la estructura está completamente formada o no. Esta diferencia en la emisión asociada a la polaridad de las caras es similar a la observada en cristales de ZnO [162, 163]. En concreto, se observa una mayor densidad de defectos radiativos en las superficies polares acabadas en Zn.

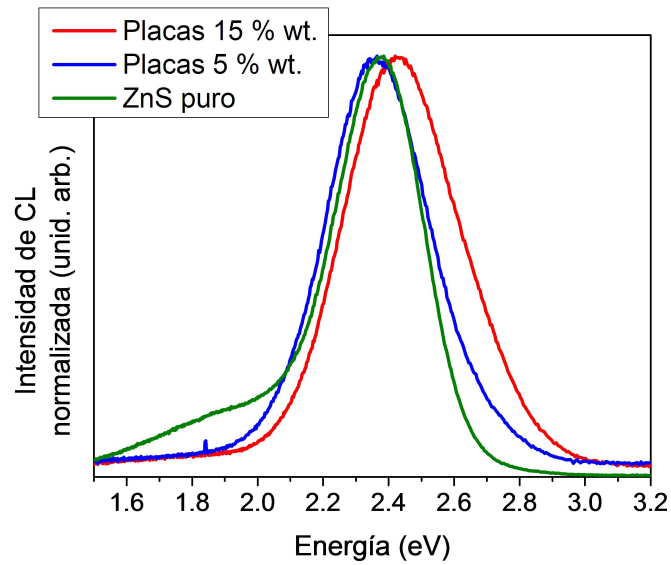


Figura 5.31: Espectros de CL medidos a 300K de las placas de ZnS:Ga, en comparación con el espectro de ZnS puro.

Los espectros de CL a baja temperatura medidos en dos caras con diferente polaridad de una placa se muestran en la figura 5.32. Como se ha descrito en secciones anteriores, una de las caras de la placa corresponde a los planos Zn-(0001), con carga positiva, mientras que el otro corresponde a planos S-(000 $\bar{1}$), con carga negativa. A partir de aquí se nombrará a la primera como c+, mientras que la segunda será c- (ver esquema de la figura 5.32). Al analizar los espectros de CL tomados en caras c+ y en caras c- se observa un desplazamiento de la emisión hacia mayores energías en el caso de las caras c+. En concreto, el máximo se sitúa en 2.48eV para las caras c-, mientras que aparece en 2.71eV para en las caras c+. Tal y como se vio en los espectros de CL de las pirámides en la sección anterior, la emisión principal de las estructuras de ZnS:Ga puede estar compuesta por al menos dos bandas, una de las cuales, cercana a 3.0 eV, parece estar directamente relacionada con el Ga (como se puede ver en la deconvolución de la figura 5.32). Por tanto, el desplazamiento observado en las distintas caras de las placas puede estar asociado a un incremento en el peso de la banda asociada al Ga. Esto implica que en las caras c+ habría una mayor cantidad de dopante que en las c-, es decir, que los átomos de Ga se incorporan preferentemente en la superficie de Zn.

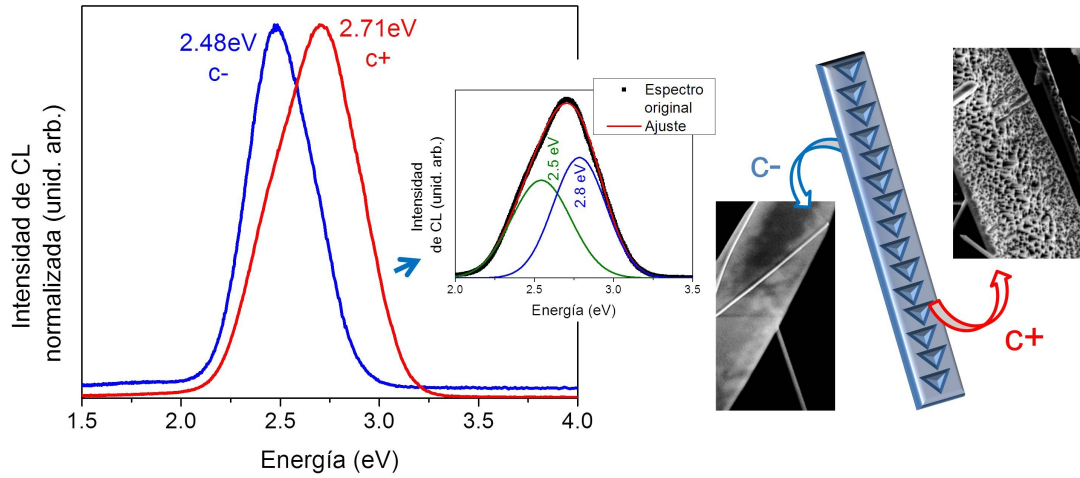


Figura 5.32: Espectros de CL medidos a 100K sobre la cara lisa de las placas alargadas (S-(000 $\bar{1}$), c-) y sobre la cara cubierta de cristales triangulares (Zn-(0001), c+). En el recuadro se presenta la deconvolución de la banda centrada en 2.71 eV.

En los hilos de sección triangular se han observado diferencias entre el espectro de los hilos formados completamente y el de los hilos que todavía presentan cristales triangulares expuestos en su vértice superior (ver esquemas de la figura 5.33). En los hilos completos, el máximo de emisión se sitúa en torno a 2.64eV, mientras que en los hilos incompletos está en 2.80eV, con se puede ver en los espectros de la figura 5.33. Esta diferencia se puede asociar a la presencia de planos c+ todavía activos en la formación de la punta superior del hilo, con lo que el desplazamiento en la emisión provendría entonces del mismo efecto indicado en las placas, es decir, de una mayor presencia del dopante en dichos planos.

Las diferencias espectrales asociadas al tipo de cara no sólo aparecen en las placas y en los hilos, sino también en los lápices, en los que se observan diferencias entre el espectro tomado en la punta y el del lateral (figura 5.34). La emisión principal en la punta del lápiz se encuentra en 2.79eV, mientras que la del lateral está en 2.64eV. Las caras laterales son de tipo prismático (como se determinó con las medidas de EBSD) y por tanto no polar, mientras que los planos piramidales, que conforman la punta del lápiz, pueden presentar polaridad. En el extremo final de la punta se encuentran las superficies polares c+ sobre las que crecen los cristales triangulares, con lo que el desplazamiento observado procede del

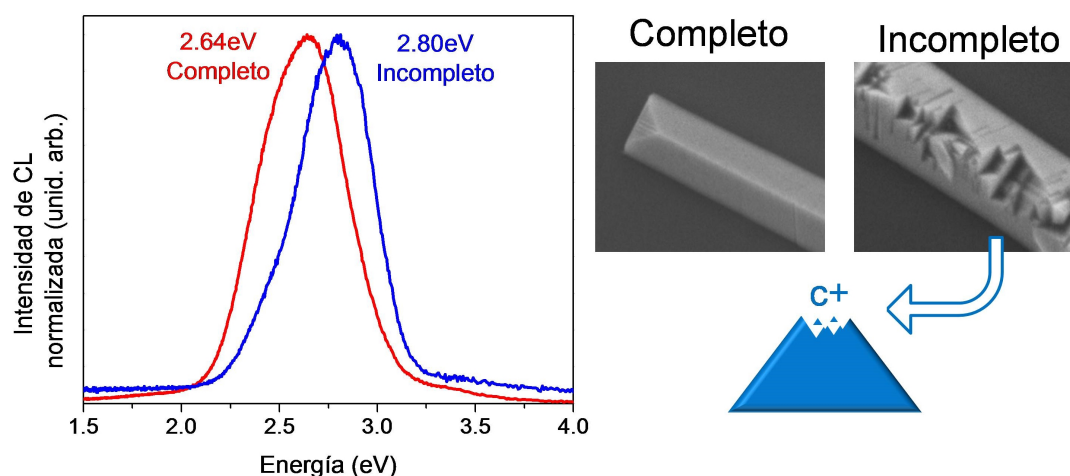


Figura 5.33: Espectros de CL medidos a 100K sobre hilos de sección triangular completos e incompletos.

mismo efecto que en el caso de las placas. Es decir, en la punta de los lápices se concentra una mayor proporción de dopante, en concordancia con las medidas de EDX. Además, en los lápices se observa una banda en la región naranja-roja, como aquella descrita en las pirámides. Esta banda aumenta su intensidad en las caras laterales del lápiz, lo que sugiere un origen similar (tensiones en la estructura) al discutido en las estructuras de la serie 1.

Tanto en el caso de los hilos de sección triangular como en el de los lápices, el desplazamiento de la emisión hacia el azul en la superficies tipo c^+ es ligeramente mayor que en el caso de las placas. Esto es un indicativo de que en las superficies polares, donde se está induciendo un mayor crecimiento, se está incorporando una mayor cantidad de dopante. Es decir, refuerza la hipótesis de que el Ga está favoreciendo el fenómeno catalítico en la superficies (0001) acabadas en Zn.

La polaridad de las superficies expuestas no sólo afecta a la posición del máximo de emisión, sino también a su intensidad. En la figura 5.35a,b se presentan dos imágenes de CL de placas, junto con sus correspondientes imágenes de SE. En estas imágenes se puede ver que las caras c^+ tienen una intensidad de emisión mayor que el resto de superficies, especialmente aquellas con los laterales más pequeños y de carácter no polar. En los hilos de sección triangular (figura 5.35c,d) no se observa gran diferencia en la emisión de las distintas caras, debido a que todas

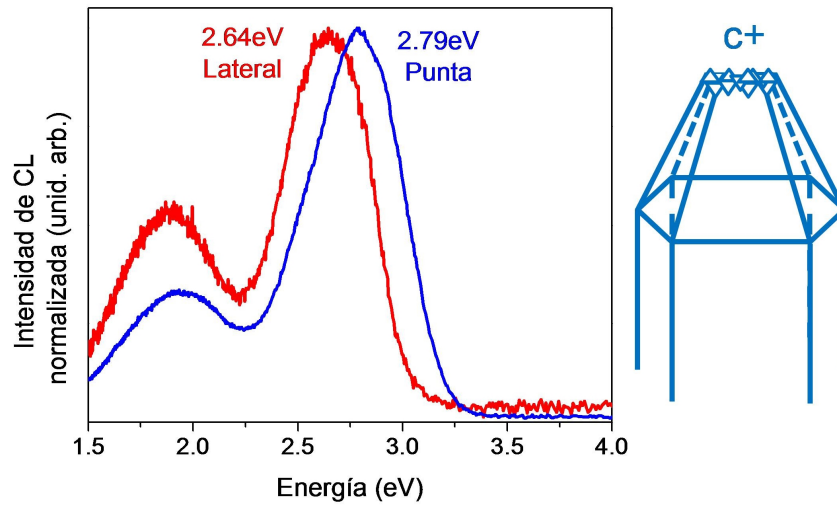


Figura 5.34: Espectros de CL medidos a 100K en la punta y en el lateral de un lápiz.

tienen un carácter polar similar. Una inspección más exhaustiva de la distribución de la emisión de CL en los hilos triangulares revela una franja más brillante en uno de los vértices del hilo, marcada en la figura 5.35d con una flecha. Éste es el vértice superior de hilo, formado en el estadio final del crecimiento a partir de los cristales triangulares. El aumento de emisión se debería de nuevo a la presencia en esta zona de los planos $c+$ que promueven el crecimiento del hilo a partir de una placa. También se observa una reducción de la emisión en los vértices de los hilos, que se puede relacionar con la aparición de defectos no radiativos en los puntos de conexión entre superficies con diferente orientación.

El efecto de la presencia de los planos $c+$ en la distribución de la emisión luminiscente se observa más claramente en las imágenes de CL realizadas sobre los lápices, de las cuales se muestra una selección en la figura 5.36. En las imágenes a y b aparecen las puntas de dos lápices, donde se ven los cristales triangulares de las superficies $c+$ que dan lugar al crecimiento de la estructura. La intensidad de emisión en estos planos es mucho mayor que la de las caras laterales del lápiz. Cuando la punta del lápiz, es decir, los planos $c+$ se cubren completamente para completar la estructura, se reduce la señal de CL, como se observa en la figura 5.36c. En la base de los lápices (figura 5.36d), donde vuelven a estar presentes

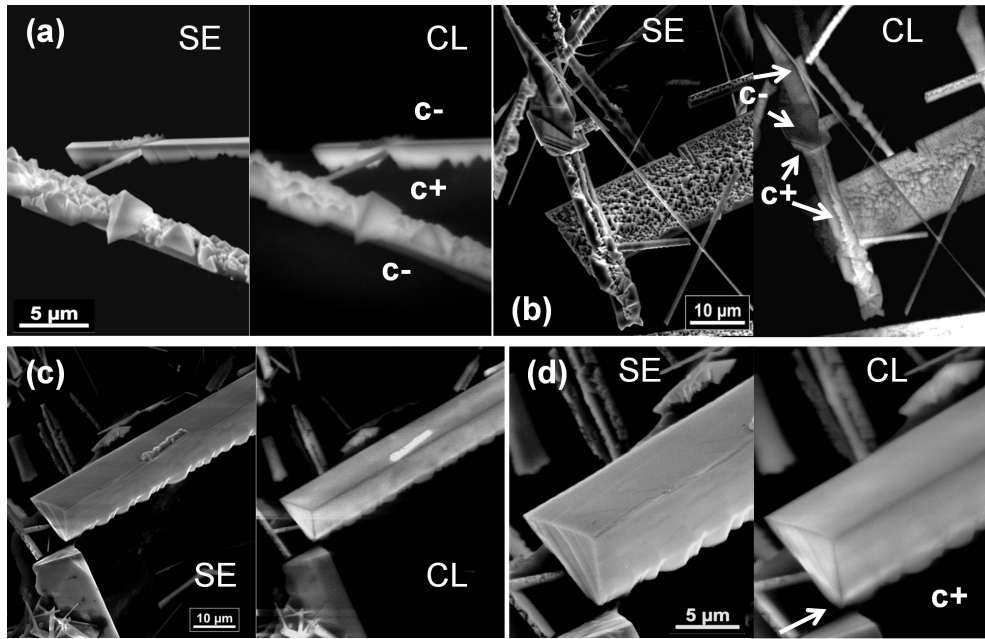


Figura 5.35: (a)-(b) Imágenes de CL, junto con sus correspondientes imágenes de SE, de placas de ZnS:Ga. (c)-(d) Imágenes de CL de un hilo de sección triangular.

los planos polares, se incrementa de nuevo la intensidad de emisión. También se observa una reducción de la emisión en los vértices, al igual que ocurría en los hilos de sección triangular. Por último, aparecen algunas depresiones en los laterales de los lápices donde la emisión también aumenta. Recordando que los lápices crecen a partir del apilamiento de placas hexagonales, lo que se estaría observado en estas depresiones es una zona entre dos placas que no se ha rellenado completamente de material, de forma que los planos c+ quedan expuestos dando lugar a una mayor emisión de CL.

Por tanto, a la vista de las imágenes de CL se concluye que los planos c+ contienen una mayor densidad de defectos que contribuyen a la emisión luminiscente y, como estos planos son los terminados en Zn, teniendo en cuenta los espectros, el aumento de la señal de CL se asocia a defectos relacionados con la incorporación del Ga en posiciones de Zn.

Otro efecto observado en las imágenes de CL de los lápices es la aparición de franjas brillantes (no tan intensas como la emisión en la punta de los lápices), como se puede ver en la figura 5.37a. Si se compara el espectro de CL tomado

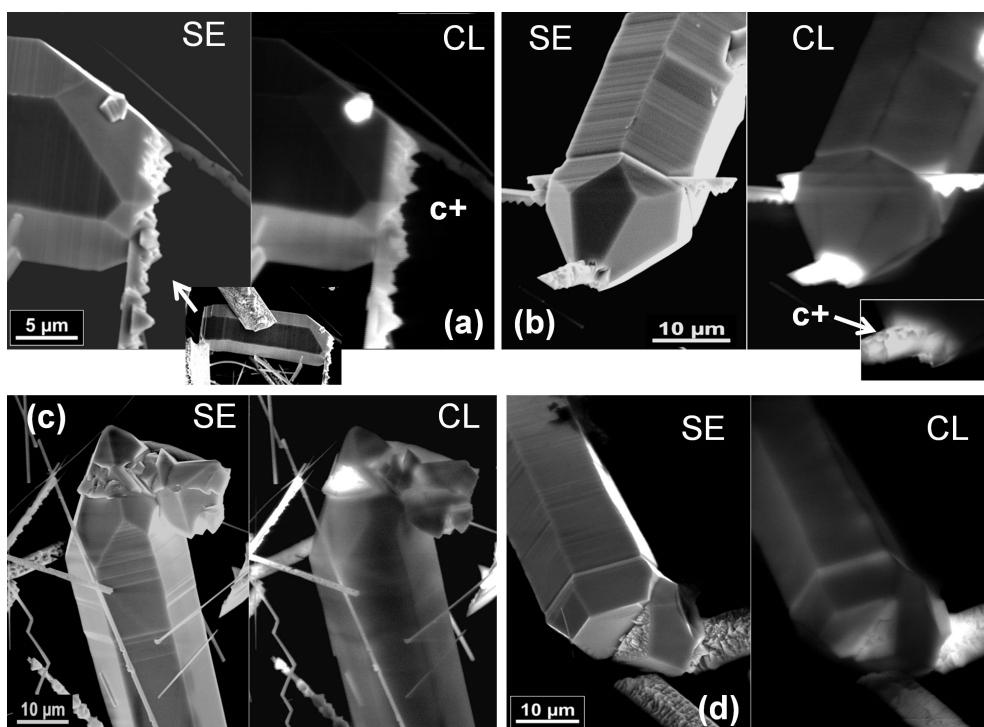


Figura 5.36: (a)-(d) Imágenes de CL, junto con sus correspondientes imágenes de SE, de distintas partes de varios lápices.

en la punta del lápiz con el medido en el lateral (figura 5.34) se observa un incremento de la intensidad de la banda naranja en 2.0 eV. Esta banda tendría el mismo origen que el descrito en las pirámides del apartado anterior, es decir, está asociada a tensiones residuales generadas durante el proceso de crecimiento. En este caso las tensiones aparecerían al acomodar los desajustes entre las placas apiladas que forman el lápiz. Se ha observado una reducción de la intensidad relativa de dicha emisión al aumentar la densidad de excitación (figura 5.37b), lo que se asocia con defectos presentes en baja concentración pero más eficientes en la emisión luminiscente [164]. A pesar de la forma de crecimiento de los lápices, parece que las tensiones acumuladas en la estructura no son muy grandes, lo que indica un buen ajuste entre las placas que dan lugar al lápiz.

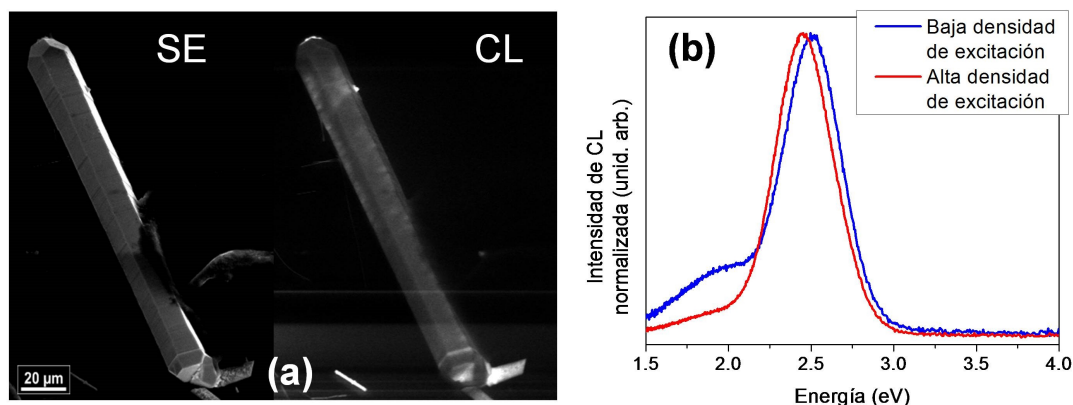


Figura 5.37: (a) Imagen de CL de un lápiz en la que se ven franjas brillantes en las caras laterales. (b) Cambio de la emisión en la caras laterales del lápiz con la densidad de excitación.

5.5. Medidas de REBIC

Los defectos asociados a las franjas brillantes que aparecen en las imágenes de CL en el lateral de los lápices (figura 5.37) se pueden estudiar empleando la técnica de REBIC. Al igual que se ha descrito en capítulos anteriores, esta técnica permite obtener contraste de defectos cargados eléctricamente. la figura 5.38a muestra una imagen REBIC de un lápiz junto a su correspondiente imagen de SE. El contraste de REBIC observado es similar al de las imágenes de CL (figura 5.38b), lo que indica una acumulación de carga en torno a los defectos creados por las tensiones. A la vista de esto, es probable que estos defectos sean del tipo faltas de apilamiento o maclas, al igual que aquellos observados en las medidas de TEM de los hilos de sección triangular. Los defectos de este tipo surgirían en el caso de los lápices del acoplamiento de las placas a partir de las que se forman estas estructuras. Las faltas de apilamiento o maclas pueden dar lugar a cambios en la distribución de iones de distinta carga de manera similar a lo estudiado en las medidas de REBIC en ZnS:Al del capítulo anterior. En la imagen REBIC se observa también que el vértice del lápiz presenta un contraste oscuro similar al de las imágenes de CL.

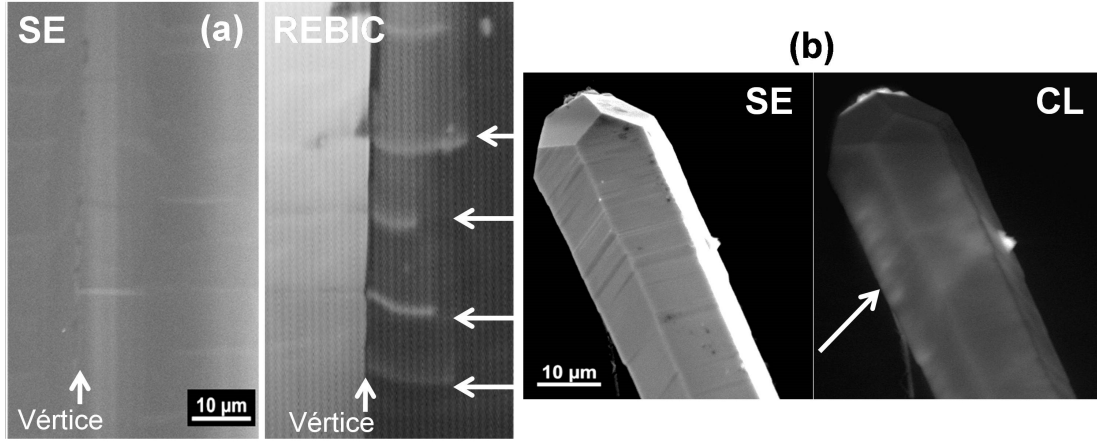


Figura 5.38: (a) Imagen de REBIC de un lápiz. (b) Imagen de CL.

5.6. Espectros de raman

Para terminar el análisis de resultados de este capítulo, se estudian los espectros de raman de todas las estructuras de ZnS:Ga. Se han obtenido tanto espectros de raman resonante ($\lambda_{exc}=325\text{nm}$) como de raman no resonante ($\lambda_{exc}=633\text{nm}$).

Los espectros de raman no resonante se han obtenido con una λ de excitación de 633nm. Los espectros medidos (figura 5.39a) presentan modos similares a los del ZnS puro. Se sigue observando el pico asociado al modo LO en 349 cm^{-1} , mientras que el resto de picos corresponden a modos de varios fonones o de segundo orden [112, 120]. El incremento de estos modos está asociado normalmente a un aumento del desorden de la estructura cristalina [114-116, 165]. Estos modos son especialmente llamativos en el caso de las pirámides y los diamantes, en donde pasan a ser dominantes (figura 5.39b). El aumento del desorden en estas estructuras puede deberse tanto a la incorporación del dopante como a la presencia de tensiones residuales en la estructura (que a su vez pueden estar asociadas a la presencia del dopante), las cuales se describieron al analizar las bandas de CL. Este efecto también se observa en el tercer tipo de estructuras en las que se detecta la banda naranja asociada a tensiones, es decir, en los lápices. En los lápices, el espectro raman no resonante cambia dependiendo de si se mide en el núcleo de la estructura o en los laterales (figura 5.39c,d). En el núcleo, donde las tensiones asociadas al crecimiento serán menores, el modo LO sigue dominando el

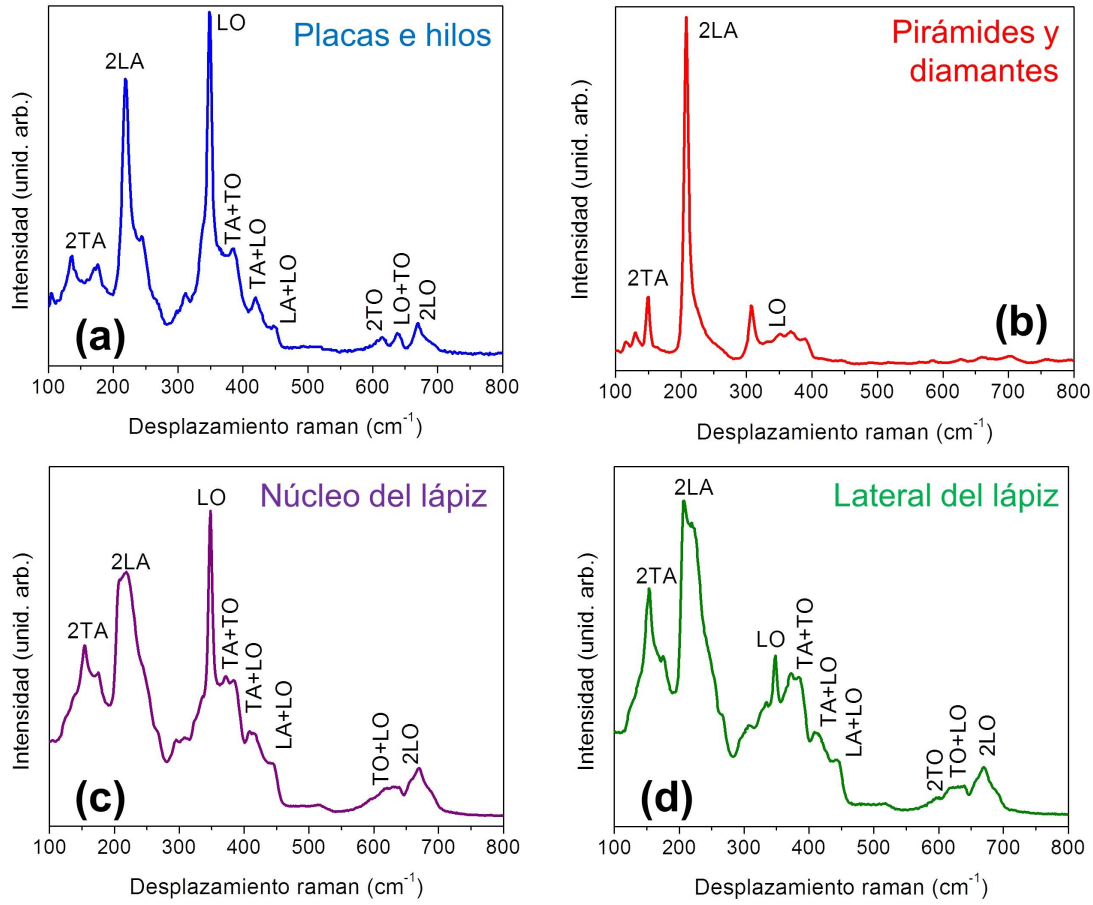


Figura 5.39: Espectros de raman no resonante de: (a) Placas e hilos triangulares. (b) Pirámides y diamantes. (c) Núcleo de un lápiz. (d) Lateral de un lápiz.

espectro raman (figura 5.39c). En cambio, en los laterales de la estructura, donde las tensiones son mayores (y además se observaba la aparición de la banda de CL asociada a dichas tensiones), el espectro se asemeja más al de las pirámides, es decir, dominan los modos de segundo orden (figura 5.39d).

Los espectros de raman resonante ($\lambda_{exc}=325$ nm) de pirámides y diamantes presentan los modos ópticos longitudinales (LO), ya observados y descritos en capítulos anteriores [101], y hasta 4 réplicas adicionales (en 351, 700, 1050, 1398 cm^{-1}). Por otra parte, en las estructuras alargadas se alcanzan hasta 5 réplicas (en 350, 698, 1048, 1398, 1748 cm^{-1} , figura 5.40). Todos estos modos se localizan en posiciones similares a los modos resonantes del ZnS masivo [101], lo que, unido

5.6 Espectros de raman

al alto número de réplicas, indican una buena calidad cristalina en todas las estructuras a pesar de la incorporación del dopante. Por otro lado, en las placas y en los hilos triangulares se observa un dominio de las réplicas 2LO y 3LO. Este dominio de procesos asociados a dos o más fonones se asocia a cambios en la anchura de la banda de energía prohibida y de la densidad de estados en las colas de las bandas de valencia y conducción, producidos en este caso por la presencia de un elemento dopante [121, 122]. En pirámides, diamantes y lápices, en las que se observaba la aparición de bandas de CL asociadas a tensiones residuales, el pico dominante siempre es el LO, lo que evidencia un cambio en la anchura de la banda prohibida asociada a diferentes estructuras de defectos.

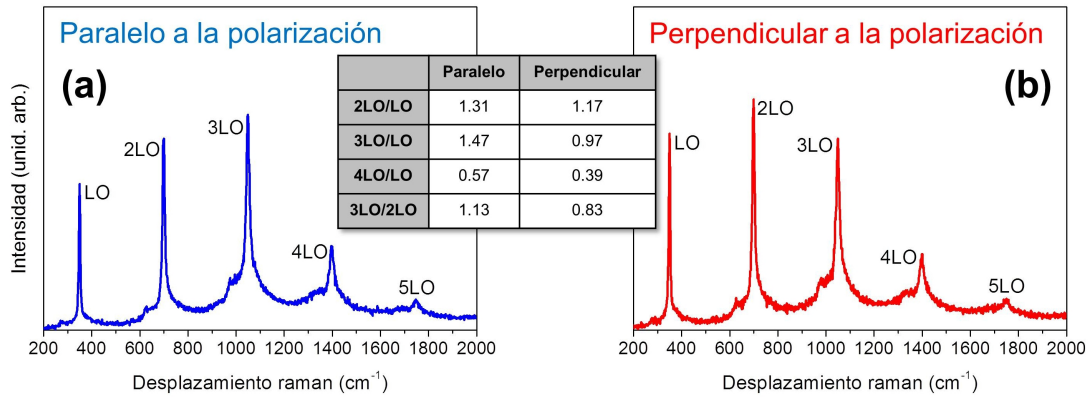


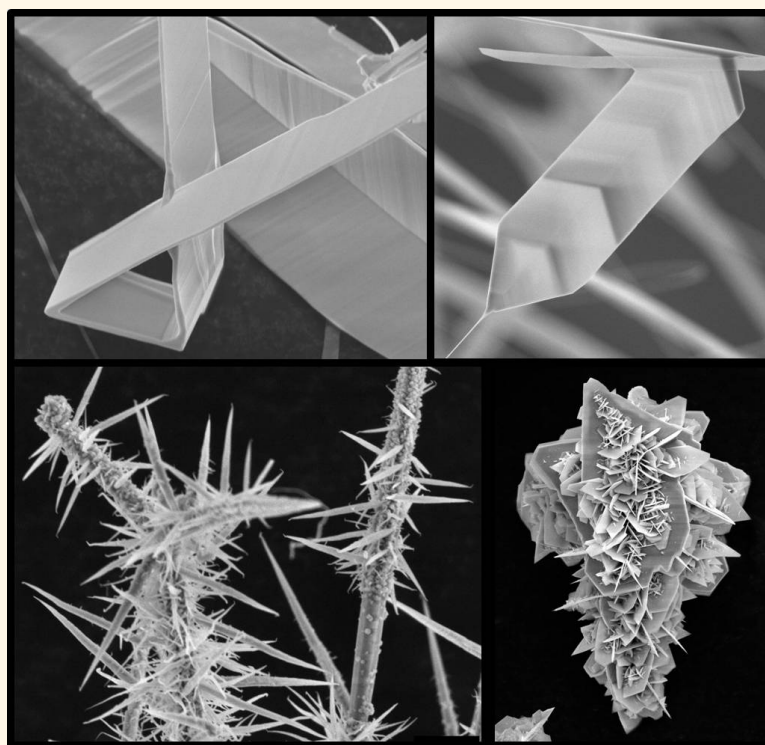
Figura 5.40: Espectros de raman resonante de placas e hilos de sección triangular con el eje largo: (a) Paralelo y (b) perpendicular a la polarización lineal del láser.

Por otra parte, en los espectros de raman resonante de las placas y los hilos de sección triangular se observa una dependencia de la intensidad relativa de los picos LO, 2LO y 3LO con la orientación entre estas estructuras y el eje de polarización lineal del láser. Cuando el eje largo de la placa o del hilo se encuentra paralelo a la polarización del láser, las réplicas de dos o tres fonones presentan mayor intensidad (figura 5.40a). En cambio, cuando el eje es perpendicular a la polarización se observa una reducción de la intensidad relativa de estos modos (figura 5.40b). La comparación de la intensidad de los distintos modos se puede ver en la tabla de la figura 5.40. Este efecto se asocia a una reducción del campo eléctrico local interno dentro de la estructura cuando el campo eléctrico incidente

Capítulo 5. Micro- y nanoestructuras de ZnS:Ga

es perpendicular al eje de la estructura [123], lo cual reduce el efecto raman resonante. En pirámides o en lápices no se observa este efecto debido a que presentan mayor diámetro, lo cual apoya la hipótesis descrita anteriormente.

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In



Abstract. ZnS:In micro- and nanostructures with wurtzite phase have been grown by a vapour-solid method. Micro- and nanoswords, micro-ribbons, hierarchical structures and nanoplates are obtained depending on the In content in the starting material and on the deposition temperature. Nanoplates are the dominant structures for the higher In incorporation. The luminescence of all the structures is dominated by a band centred at 1.9 eV, which arise from In related defects. The application of nanoplates for gas sensing is also explored.

6.1. Introducción

El tercer dopante con el que se ha trabajado en el desarrollo de esta tesis es el indio (In), localizado también en la columna IIIa de la tabla periódica. Los trabajos centrados en el estudio del material masivo dopado con In se remontan a los años 60 y 70, cuando este dopante se empleaba como co-activador para alterar las propiedades luminiscentes del ZnS [10]. Otros ejemplos de estudios de luminiscencia del ZnS dopado con In actuando como co-activador se pueden encontrar en [153, 154], mientras que en [166-168], es la única impureza introducida de forma intencionada. De acuerdo con estos trabajos, hay dos bandas de emisión asociadas a defectos de In, una en la región verde, en torno a 2.3 eV, y otra en la región naranja, entre 2.1-1.9 eV. Sin embargo, no hay acuerdo con respecto al defecto concreto que produce dichas emisiones, aunque siempre se relacionan con complejos $\text{In}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$ (centros A, [168]) o con In_{Zn} . Por otro lado, también se ha observado un aumento de la conductividad eléctrica al dopar el ZnS con In [169], debido a que se comporta como una impureza donora al incorporarse como In^{3+} en posiciones de Zn^{2+} .

Hasta donde hemos podido encontrar, sólo hay un trabajo dedicado al crecimiento de nanoestructuras de ZnS dopado con In, centrado en nanohilos auto-ensamblados [79]. Sin embargo, a diferencia de lo que se verá a continuación en este capítulo, estos nanohilos se crecen por un método de evaporación térmica y presentan estructura cúbica con una gran densidad de defectos planares. La emisión fotoluminiscente de estas estructuras está centrada en 510 nm (2.4 eV),

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

y se asocia tanto a defectos nativos como a defectos superficiales y a defectos relacionados con el In^{3+} .

En este capítulo se describirá el crecimiento de micro- y nanoestructuras de ZnS:In por el método vapor-sólido. El material de partida está formado por una mezcla de polvos de ZnS y In_2S_3 , ambos con purezas de 99.99 %, el primero de la marca Sigma-Aldrich y el segundo de la marca Strem Chemicals. Las muestras se etiquetan de A a C en orden creciente de contenido en In, como se muestra en la tabla 6.1.

Muestra	% wt. de In_2S_3	% at. de In
A	5	1.5
B	10	3.1
C	15	4.7

Tabla 6.1: Porcentajes de dopados en el material de partida

Los tratamientos térmicos se realizan en dos etapas. Durante la primera, la temperatura se mantiene a 1000 °C durante 15 h, y en la segunda etapa, con una duración de dos horas, se eleva la temperatura a 1200 °C. La pastilla que actúa como fuente se localiza en el centro del horno, donde la temperatura es máxima y la evaporación más eficiente, mientras que las estructuras se recogen a temperaturas de depósito más bajas sobre el tubo de alúmina.

6.2. Caracterización morfológica y estructural

La morfología de las micro- y nanoestructuras de ZnS:In depende tanto de la cantidad de In incorporado como de la temperatura de depósito. Se han encontrado dos rangos de temperatura de depósito en los cuales crecen estructuras, los cuales se indican en el perfil de temperaturas de la figura 6.1a. El rango de mayor temperatura de depósito (entre 850 y 900 °C para el primer escalón del tratamiento) se nombrará a partir de ahora como rango 1, mientras que el de menor temperatura de depósito (entre 500 y 800 °C) será el rango 2. En el rango 1 se obtienen estructuras alargadas con forma de cintas y espadas, mientras que en el rango 2 de temperaturas se observa una evolución desde agujas en estructuras

6.2 Caracterización morfológica y estructural

jerarquizadas a placas con simetría hexagonal según aumenta la cantidad de In. Las estructuras de cada rango de temperaturas se analizarán por separado en las siguientes secciones.

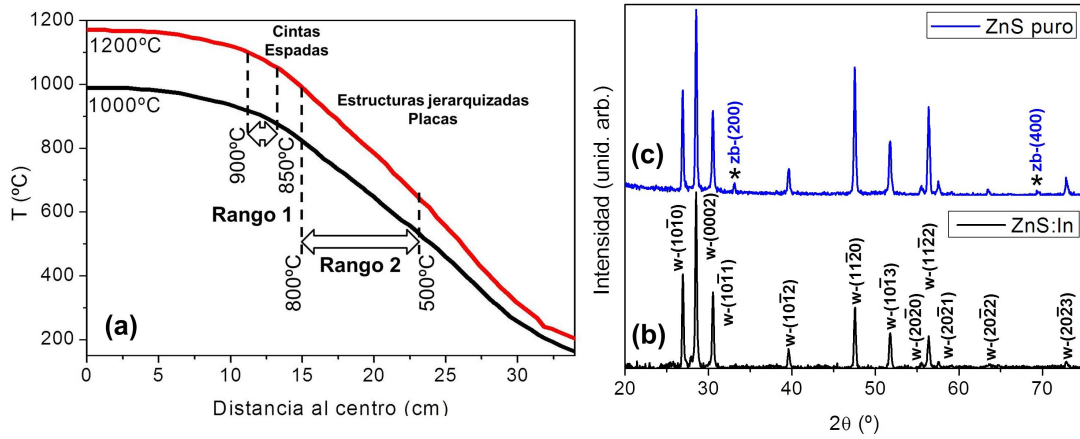


Figura 6.1: (a) Perfil de temperatura dentro del horno, en donde se indican las temperaturas a las que se depositan las estructuras de ZnS:In. Patrones de XRD típicos para (a) ZnS puro, (b) ZnS:In. zb y w indican zinc-blenda y wurtzita, repectivamente.

Para determinar la estructura cristalina de las fases presentes se han realizado medidas de XRD. Como ya se ha indicado en varias ocasiones, el material de partida se encuentra en la fase zinc-blenda del ZnS, mientras que las medidas de XRD de todas las estructuras de ZnS:In (figura 6.1b) presentan los picos asociados a la fase wurtzita (JCPDS card no. 36-1450). Si se compara el espectro de XRD recogido en las estructuras de ZnS puro (figura 6.1c) con el de las estructuras de ZnS:In (figura 6.1b) vemos que en el primer caso algunos pequeños picos de la fase cúbica todavía aparecen, mientras que para las estructuras dopadas con In sólo se obtienen reflexiones asociadas a la fase hexagonal.

6.2.1. Cintas y espadas

Las cintas y las espadas (figura 6.2) son las morfologías dominantes en el rango 1 de temperaturas. Las espadas son similares a las cintas, salvo porque los extremos en la dirección longitudinal de las primeras terminan en punta (figura 6.2b-d). Como se verá más adelante con las medidas de TEM, esta diferencia

de morfología está asociada a distintas formas de crecimiento. Las cintas tienen grosores típicos entre los 400 nm y los 2 μm , anchuras de algunas decenas de micras y longitudes de centenas de micras. En el caso de las espadas, el grosor

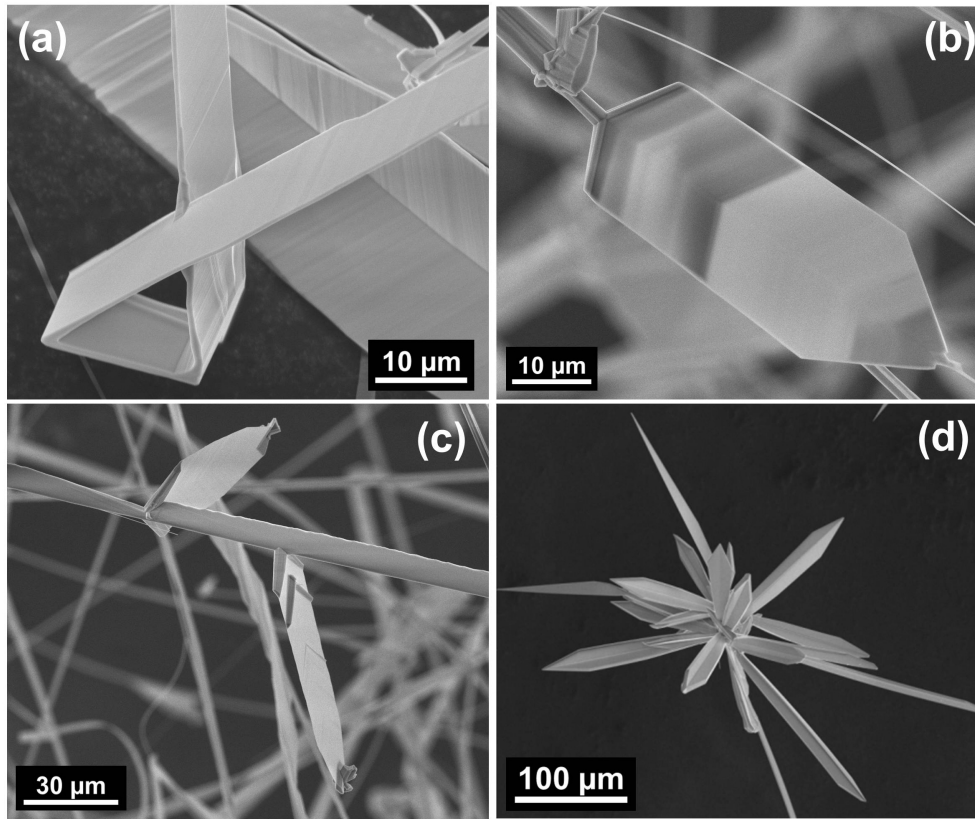


Figura 6.2: (a) Micro-cinta. (b)-(c) Espada de la muestra tipo A. (d) Espadas de la muestra tipo C

aumenta con la cantidad de In presente en el material de partida. Para las muestras tipo A, se encuentran anchuras entre 100 nm y 1 μm , mientras que para las muestras tipo C sólo aparecen grosores en el rango de las micras. Las anchuras de las espadas están en el rango de las decenas de micras, mientras que las longitudes pueden ser desde decenas a centenas de micras. Para las muestras tipo A se observa una tendencia de las cintas y de las espadas a nuclear sobre otras estructuras, principalmente barras (figura 6.2 b y c). Según aumenta la cantidad de In disponible se observa la desaparición de dichas barras y la aparición de grupos de cintas y espadas que crecen en torno a un único centro de nucleación,

6.2 Caracterización morfológica y estructural

como se puede ver en la figura 6.2d. Otro efecto observado es que, al aumentar el dopado, desaparecen los codos o cambios en la dirección de crecimiento que aparecen a veces en espadas y cintas, como el que se puede ver en la figura 6.2a.

En la punta de algunas espadas se observa el crecimiento de nuevas estructuras (figura 6.3 a-c). Las morfologías más observadas en estas estructuras secundarias son las barras (figura 6.3a), los hilos (figura 6.3b) e incluso una segunda espada (figura 6.3c). Por otro lado, en las espadas más grandes se encuentra una tercera "hoja" creciendo a partir de la zona de conexión entre las dos hojas iniciales (figura 6.3d,e). En estas espadas con mayor grosor de la muestra A también se observa un contraste claro-oscuro sobre la superficie (figura 6.3f), asociado a la formación de escalones. Al aumentar de nuevo la cantidad de In en el material de partida estos contrastes tienden a desaparecer (ver figura 6.2d).

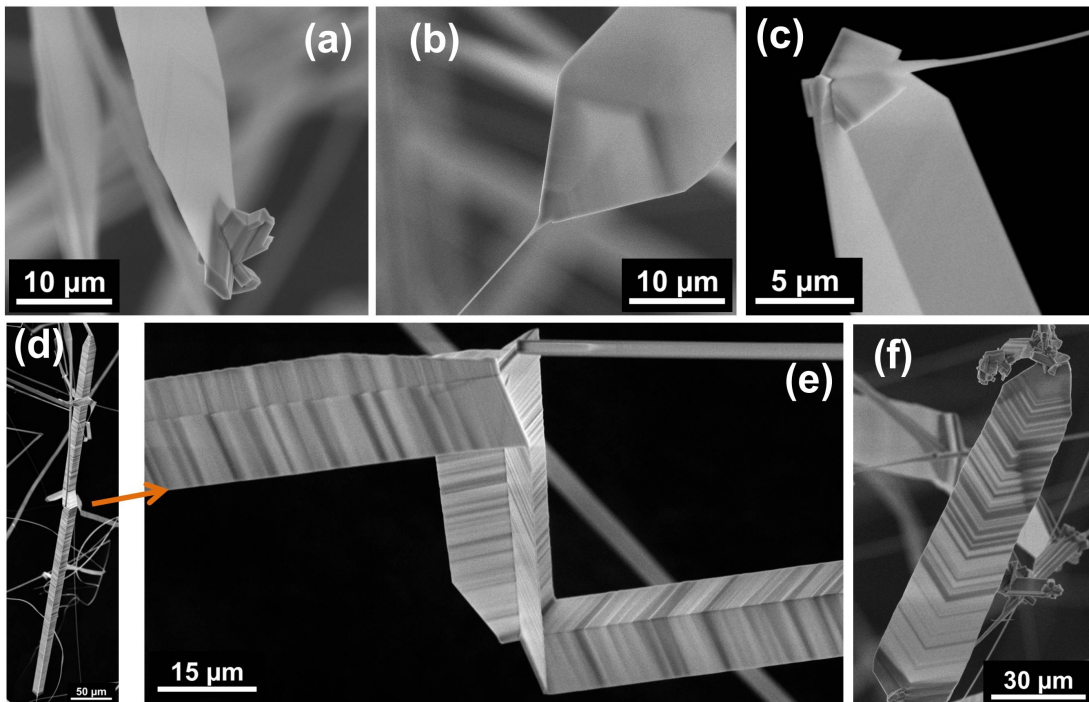


Figura 6.3: Diversos tipos de estructuras creciendo a partir de la punta de las espadas: (a) barras; (b) nanohilo; (c) otra espada. (d)-(e) Espada con dos cambios en la dirección de crecimiento. (d) Espada con escalones en la superficie.

Para estudiar la incorporación del In en las estructuras se emplean medidas

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

de EDX. Éstas indican (figura 6.4a) una distribución uniforme del Zn y el S sobre las estructuras (dentro del límite de resolución espacial de la técnica). Asimismo permiten descartar la oxidación de las muestras (figura 6.4b). En cuanto a la cantidad de dopante presente, los espectros de EDX muestran un pequeño pico en torno a 3.3 keV asociado a la línea $L\alpha$ del In (figura 6.4b). Sin embargo, la intensidad de este pico no es suficiente para dar un valor cuantitativo fiable de la cantidad de In incorporada en espadas y cintas. La confirmación más clara de la presencia del dopante en estas estructuras proviene de las medidas de catodoluminiscencia (descritas en un apartado posterior, ya que la CL es una técnica más sensible que el EDX a la incorporación de impurezas que son luminiscentemente activas). Sólo indicar aquí que los espectros de CL de las estructuras dopadas difieren significativamente de los de las estructuras puras estudiados en el capítulo 2, y varía en el mismo sentido en que lo hace la CL de las estructuras de ZnS:In más dopadas (nanoplacas, sección 6.2.2).

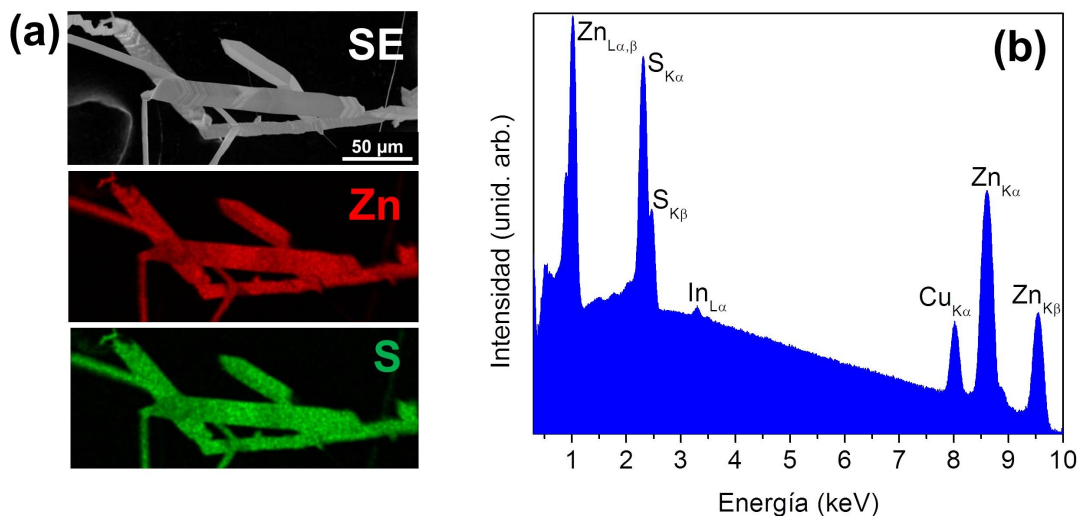


Figura 6.4: (a) Mapa de EDX de varias espadas y cintas en el que se observa que las estructuras están compuestas por Zn y S. (b) Espectro típico de EDX de espadas y cintas en el que se puede ver la presencia del In y la ausencia de oxidación.

El estudio del crecimiento de las cintas y espadas de ZnS:In se realiza con medidas de TEM. El efecto principal del In sobre estas estructuras es la reducción de defectos planares y un cambio en la dirección preferencial de crecimiento. En

6.2 Caracterización morfológica y estructural

el caso del ZnS puro, descrito en el capítulo 3, se observan dos tipos de cintas, las de bordes lisos, en las que la dirección de crecimiento es la $[0001]$, y las de bordes dentados, en las que el crecimiento ocurre a lo largo de la dirección $[10\bar{1}0]$. En cambio, en el ZnS:In sólo aparecen cintas de bordes lisos. De nuevo las medidas de TEM nos indican que este tipo de cintas crecen a lo largo de la dirección $[0001]$ (figura 6.5). Además, con respecto a las cintas del material puro se ha observado una reducción en la densidad de defectos planares (figura 6.5, ampliación), que siguen apareciendo en la perpendicular a la dirección $[0001]$. Las imágenes de estos defectos planares son muy similares a las que aparecen en el trabajo de Cutter y col. [137], donde se asocian a grupos de faltas de apilamiento localizadas en el mismo plano de deslizamiento. Como ya se ha explicado anteriormente, las faltas de apilamiento son defectos típicos en el ZnS debido a la transformación de la fase hexagonal a la más estable fase cúbica. Estas observaciones realizadas en el TEM, unidas a las medidas de XRD (figura 6.1b) en las que, al contrario de lo que ocurría en el ZnS puro (figura 6.1c), sólo aparecen picos asociados a la fase hexagonal y no a la cúbica, sugieren que la incorporación de In estabiliza el crecimiento de la fase hexagonal (quizás favorecida porque la estructura estable del In_2S_3 es tetragonal) y por tanto, las faltas de apilamiento son menos abundantes en las muestras dopadas.

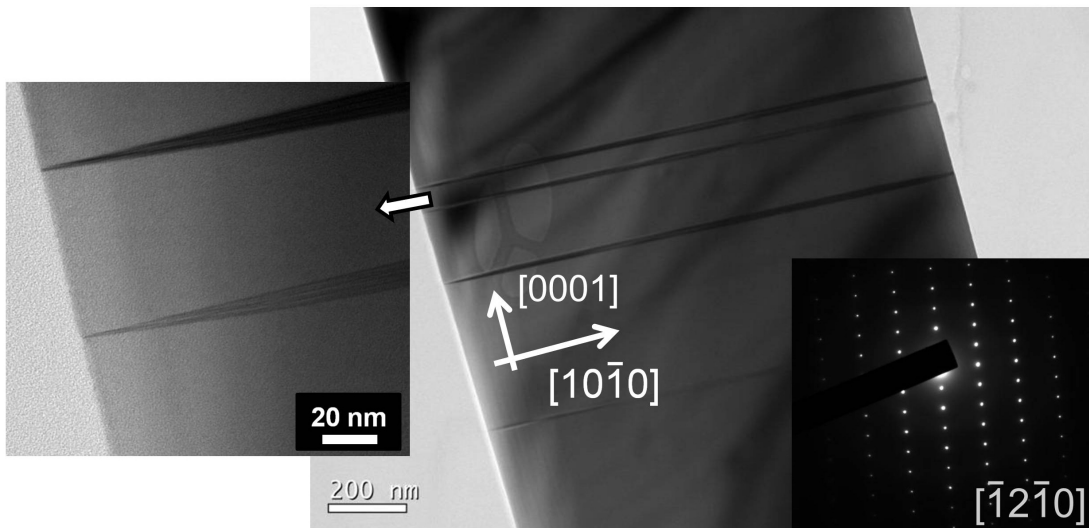


Figura 6.5: Medidas de TEM en una cinta de ZnS, junto con su patrón de difracción de electrones.

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

A partir de las medidas de TEM realizadas sobre las espadas (figura 6.6a), se puede considerar que están formadas por dos cintas u "hojas" separadas por un defecto central paralelo a la dirección de crecimiento y que se extiende a lo largo de toda la estructura, desde la base (figura 6.6b) hasta la punta (figura 6.6c). En el SAED tomado sobre una de las hojas (figura 6.6d) podemos identificar las

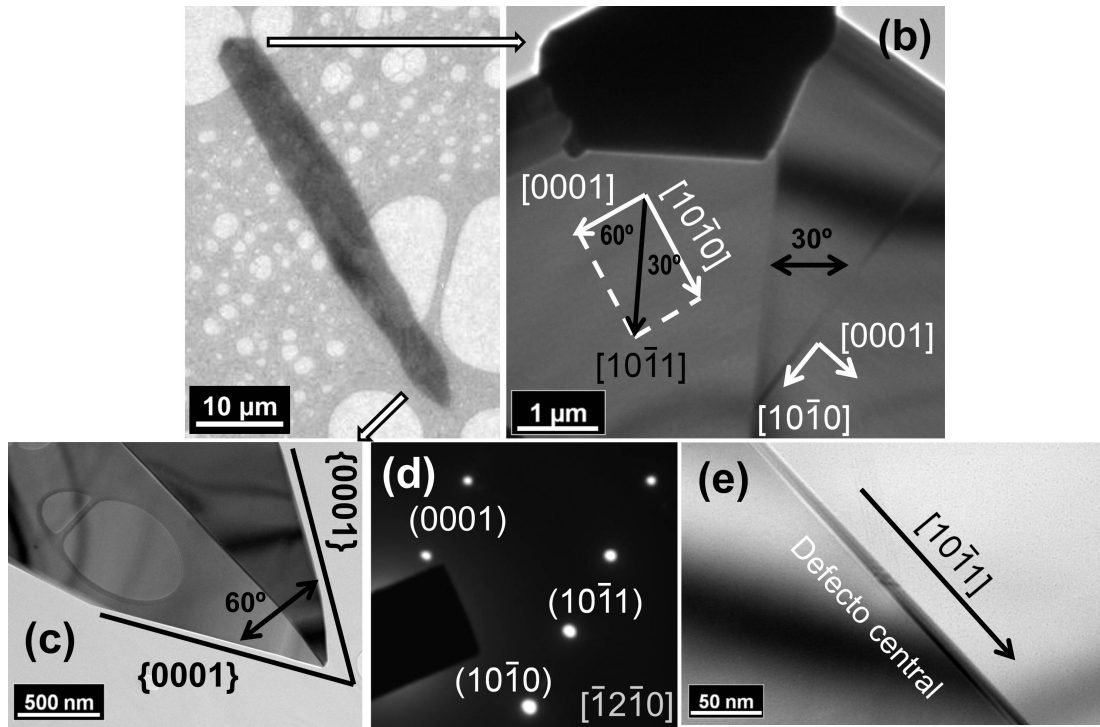


Figura 6.6: (a) Imagen de TEM de una espada de ZnS:In. (b) Base de la espada, donde se puede observar el punto de nucleación. Se marca el ángulo entre el defecto central y un defecto en la hoja derecha. Las direcciones cristalográficas se indican en ambas hojas. (c) Punta de la espada. (d) Patrón SAED típico tomado en una de las hojas, en eje de zona $\{12\bar{1}0\}$. (e) Imagen a mayores aumentos del defecto central.

reflexiones asociadas a los planos $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ y $\{10\bar{1}0\}$. La posición de estas reflexiones con respecto a la imagen de TEM de la hoja indican que ni la dirección $[0001]$ ni la $[10\bar{1}0]$ son paralelas al eje largo de la espada, como ocurriría en el caso las cintas. Por el contrario, el eje de la espada forma 60° con dirección $[0001]$ y 30° con la $[10\bar{1}0]$, lo que se corresponde con la dirección $[10\bar{1}1]$ (figura 6.6e). Las faltas de apilamiento que suelen aparecer en la familia de planos $\{0001\}$ se ven en

6.2 Caracterización morfológica y estructural

ambas hojas, formando un ángulo de 30° con el defecto central (figura 6.6b). De esto se puede deducir también que los planos en la punta de la espada pertenecen a la familia $\{0001\}$ (figura 6.6c). Por otro lado, y como el defecto central separa dos cristales con diferentes orientaciones, es presumible que se trate de una macla generada para acomodar la desorientación entre las hojas. Defectos similares se han observado en otras nanoestructuras de ZnS [60, 104] y se han asociado con maclas en el plano $\{\bar{1}013\}$, en el cual se producen las fronteras de macla con menor energía en los cristales con estructura wurtzita, de acuerdo con los estudios de Bèrè y col. [170].

Para determinar de forma más fiable la orientación de las estructuras, se han realizado medidas de EBSD en cada una de las hojas de una misma espada. En primer lugar, los patrones de Kikuchi obtenidos en diferentes puntos de una misma hoja son idénticos, lo que sugiere que se trata de estructuras monocristalinas. Los patrones de Kikuchi típicos tomados en las dos hojas de una misma espada se muestran en la figura 6.7. Se indican en distintos colores las líneas del patrón que se han identificado con su respectiva familia de planos. El diagrama polar de los patrones se presenta al lado de cada uno. Las figuras polares se obtienen en el eje de zona de las hojas, en ambos casos $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$, resultado que coincide con el obtenido en TEM. Comparando los dos patrones de Kikuchi se puede ver que los planos $\{0001\}$ (en línea discontinua roja) de la hoja 1 están rotados unos 60° en sentido horario con respecto a los de los planos de la hoja 2. También ha sido posible determinar la orientación de la celda unidad del ZnS asociada a cada uno de los patrones de Kikuchi, lo que permite determinar que la dirección $[0001]$ de una de las hojas está rotada 120° con respecto a la otra (ver el esquema de las celdas en la figura 6.7). Todas estas observaciones coinciden con las medidas de TEM.

Combinando la información obtenida de las imágenes de SE y de las medidas de TEM y EBSD se propone un modelo para el crecimiento de las espadas, que se presenta en la figura 6.8. La nucleación puede comenzar tanto sobre el sustrato en el que se obtienen las estructuras (alúmina) como sobre otra estructura, como se vio en las imágenes de SE (figura 6.2b,c). El crecimiento empieza con el depósito del material evaporado sobre el punto de nucleación (figura 6.8, paso 1). A partir

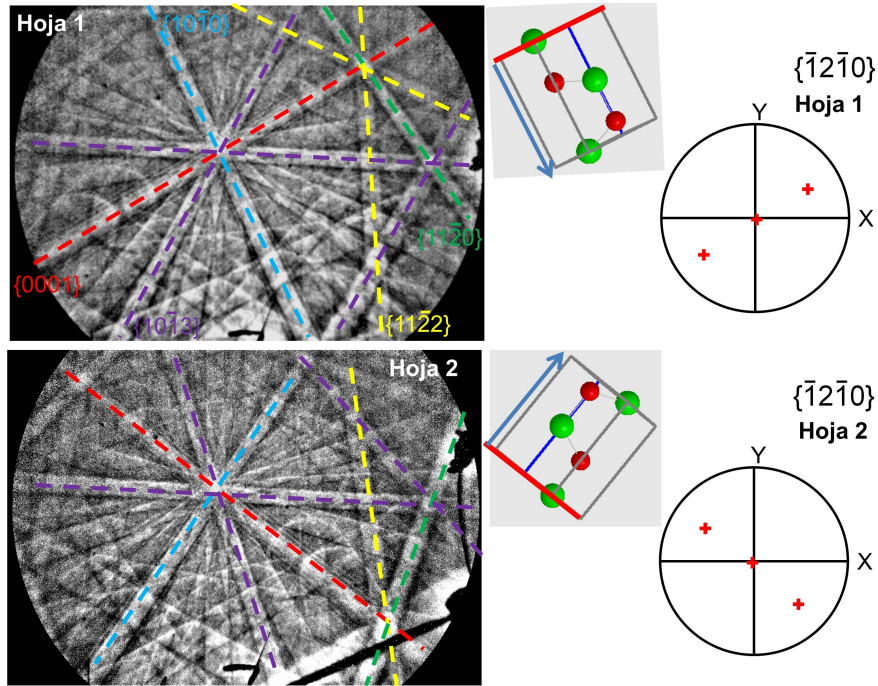


Figura 6.7: Patrones de EBSD medidos sobre las dos hojas de una misma espada, sin cambiar su orientación con respecto al detector de EBSD. Las figuras polares, obtenidas en el eje de zona $\{12\bar{1}0\}$ se presentan al lado de cada patrón. XY representa el plano en el que se encuentra la estructura.

de ahí la espada crece simultáneamente a lo largo de las dos direcciones preferenciales de crecimiento en el ZnS: $[0001]$ and $[10\bar{1}0]$ (figura 6.8, paso 2). La macla central acomoda la desorientación entre los dos cristales que van creciendo. En la punta de la estructura quedan expuestos los planos polares (0001) , de los que se sabe que son sitios catalíticamente activos para el depósito de más material y la inducción de mayor crecimiento. De esta forma, la espada va creciendo por el depósito sucesivo de material sobre estos planos. Por otra parte, como la velocidad de crecimiento a lo largo de la dirección $[10\bar{1}1]$ es mayor que en otras direcciones, el crecimiento de las hojas progresa según dicha dirección, dando lugar a estructuras alargadas (figura 6.8, paso 3) acabadas en punta. Dicha punta queda formada entonces por los planos polares (0001) de cada hoja, formando entre ellos 60° . La presencia de otras estructuras en la punta de numerosas espadas, como se observaba en la figura 6.3 a-c, es indicativo de la actividad catalítica de dichos

6.2 Caracterización morfológica y estructural

planos polares. El plano que forma las mayores superficies sobre las espadas corresponde a la familia de planos $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ (no polares). Sin embargo, aunque estos planos sean no polares, el defecto central también puede actuar como punto de nucleación para nuevas estructuras. Es sabido que los defectos son puntos preferenciales de nucleación gracias a que la incorporación de más material sobre ellos implica menor consumo de energía. Esto explicaría la aparición sobre el defecto central de una tercera "hoja", como se ha observado en las espadas de mayores tamaños (figura 6.3e).

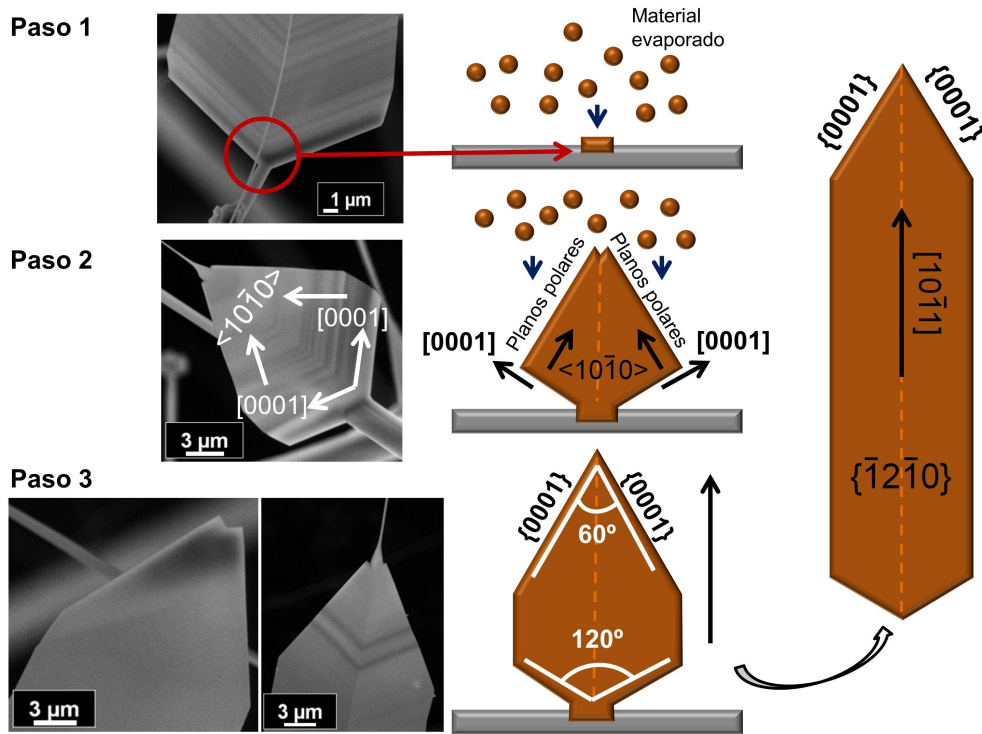


Figura 6.8: Modelo de crecimiento de las espadas de ZnS:In. Paso 1: formación del punto de nucleación en el que el material evaporado se puede depositar para comenzar el crecimiento. Paso 2: la espada comienza a crecer a lo largo de las dos direcciones de crecimiento rápido en el ZnS: $[0001]$ and $[10\bar{1}0]$. La presencia de planos polares activos en la punta induce el depósito de más material. Paso 3: un crecimiento más rápido a lo largo de la dirección $[10\bar{1}0]$ hace de la espada una estructura alargada.

6.2.2. Estructuras jerarquizadas y placas

Las mayores diferencias asociadas al contenido en In se encuentran en el rango de menores temperaturas de depósito (500–800 °C). Para las muestras con menor contenido de In inicial (muestras B) se obtienen barras a partir de las que surgen agujas, dando lugar a estructuras jerarquizadas (figura 6.9a,b). El diámetro de las barras está entre 1 y 6 micras, con longitudes de cientos de micras. En cuanto a las agujas, presentan un diámetro en la base del orden de la micra y en la punta por debajo de los 100 nm. Una inspección más detallada de la superficie de las agujas permite observar un tercer estadio de crecimiento sobre ellas, en forma nuevamente de agujas, pero en este caso con diámetros por debajo de los 100 nm en toda su longitud (recuadro de la figura 6.9a).

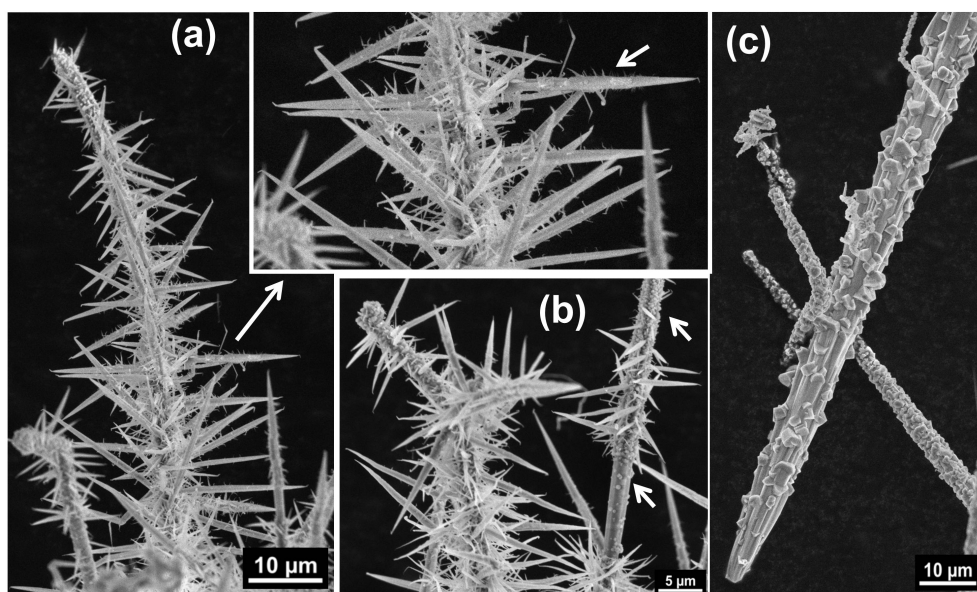


Figura 6.9: Imágenes de SE de las estructuras obtenidas en el rango de temperaturas de depósito entre 500 y 800 °C para un contenido inicial de 5 % wt. de Ga_2S_3 . (a)-(b) Estructuras jerarquizadas compuestas por el crecimiento de agujas a partir de la barra central. (c) Barra con pequeños cristales sobre su superficie.

En la zona de mayores temperaturas dentro de este intervalo (800°C), la morfología cambia de nuevo, obteniéndose barras, como la mostrada en la figura 6.9c, cubiertas por pequeños cristales. Estos cristales son similares a los que se observan

6.2 Caracterización morfológica y estructural

en algunas zonas de las barras con agujas (marcados con una flecha en la figura 6.9b), que parecen actuar como punto de nucleación para la formación de las agujas. Las medidas de EDX permiten relacionar las diferencias encontradas en la morfología con el contenido en In. Las barras que sólo presentan cristales en su superficie (figura 6.9c) contienen un 0.2 % at. de In, mientras que las barras con agujas (figura 6.9a,b) tienen una cantidad de dopante mayor, entre un 0.7-1 % at. Estos resultados indican que el crecimiento jerárquico está estimulado por la presencia del In, al segregarse éste hacia las zonas de nucleación de las agujas, de forma similar a la observada en otros sistemas dopados [171, 172].

Al aumentar la cantidad de In disponible en el material de partida (muestras B y C) se produce un cambio en la morfología de las estructuras, pasando de obtener agujas a placas (figura 6.10a-c). En las muestras con contenido intermedio

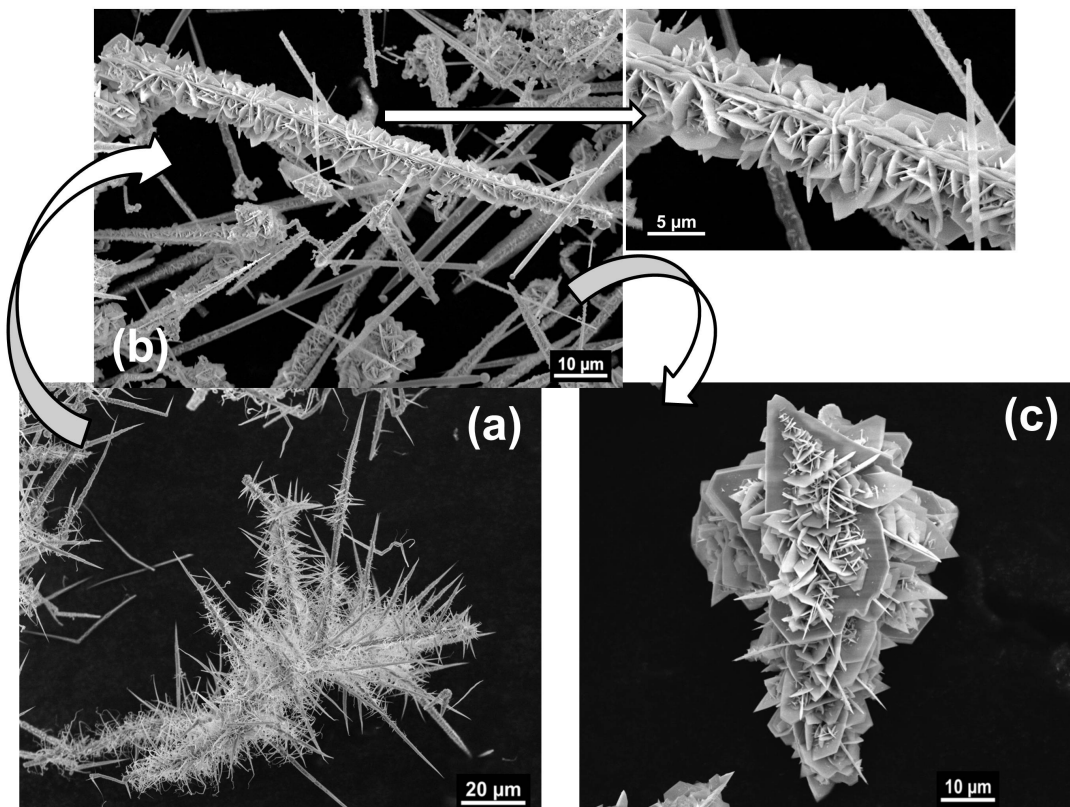


Figura 6.10: Cambio en la morfología de las estructuras al aumentar la cantidad de In en el material de partida.

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

de In, se han encontrado estructuras intermedias, es decir, barras sobre las que se produce un crecimiento jerarquizado en forma de placas (figura 6.10b), lo que sustenta la hipótesis de la evolución de un tipo de estructura a otra.

El crecimiento de las placas está favorecido por la presencia del dopante, ya que la densidad de estas estructuras aumenta considerablemente al aumentar la cantidad de In en el material de partida. El grosor de las placas se encuentra entre 100 y 200 nm, y la anchura es de unas pocas micras. Presentan formas con simetría hexagonal (figura 6.11a-c), en concordancia con la estructura cristalina del material. En la mayoría de los casos, las nanoplacas aparecen entrecruzadas unas con otras, formando estructuras que recuerdan a las rosas del desierto (figura 6.11d-e). Este mismo tipo de estructuras también aparece en ZnO dopado con In [48].

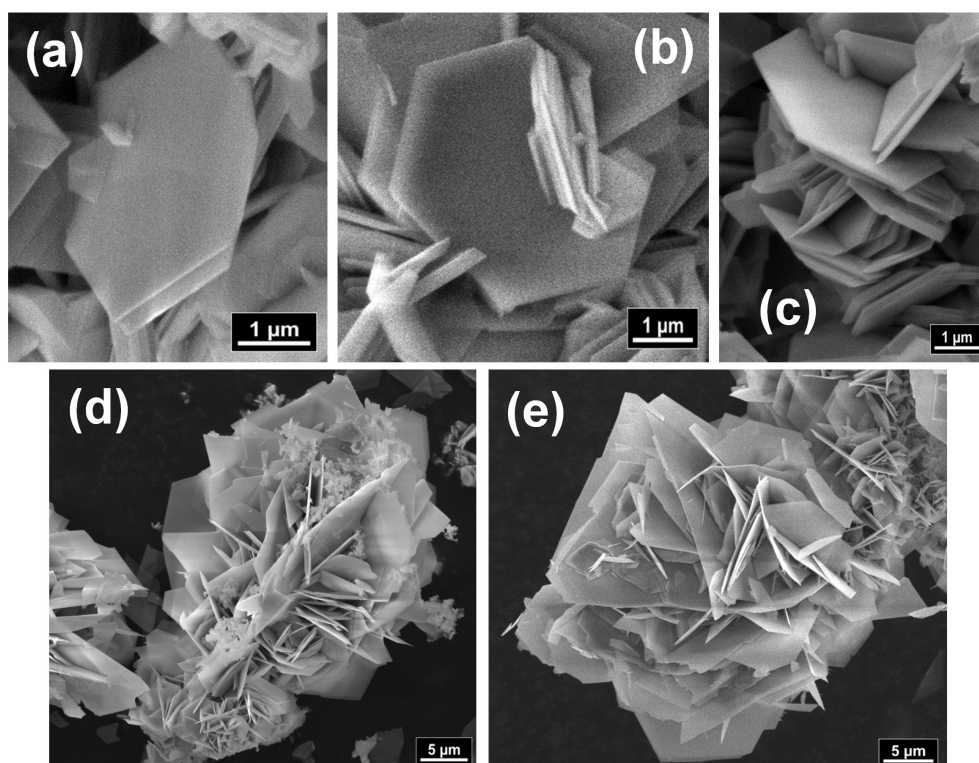


Figura 6.11: (a)-(c) Diversos ejemplos de las nanoplacas obtenidas en ZnS:In. (d)-(e) Agrupaciones de placas de ZnS:In formando estructuras que recuerdan a las rosas del desierto.

6.2 Caracterización morfológica y estructural

La cantidad de In incorporado en las placas, según indican las medidas de EDX (figura 6.12), se encuentra en un rango entre 0.4-1.5 % at. de In, siendo mayor la cantidad de dopante en la estructura cuanto menor sea la temperatura de depósito. El grado de incorporación de In en la placas no varía significativamente cuando se aumenta el % at. de dopante en el material de partida.

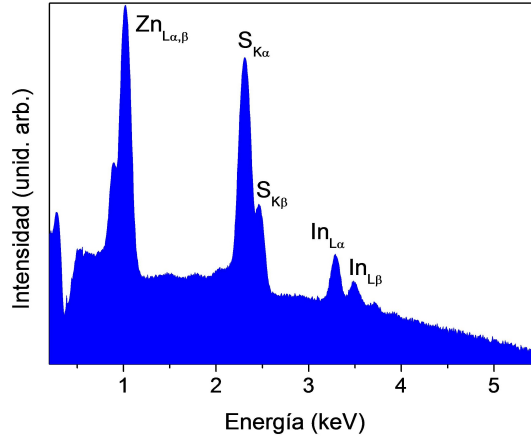


Figura 6.12: Espectros de EDX de las nanoplacas, en donde se comprueba la incorporación del In a las estructuras.

Por otra parte, se ha observado una variación en las posiciones de los picos en los diagramas de XRD y en los espectros de raman resonante de las nanoplacas con la cantidad de In. En el caso de los difractogramas (figura 6.13a), las placas con mayor contenido en In presentan un desplazamiento de los picos hacia menores ángulos, con respecto a los picos de las placas menos dopadas. Este desplazamiento es consistente con un incremento en el parámetro de red del ZnS asociado a las tensiones producidas por la incorporación del In, con un radio iónico de mayor tamaño, en posiciones de Zn ($r_{In^{3+}}=81\text{pm}$ frente a $r_{Zn^{2+}}=74\text{pm}$). A partir de la ley de Bragg y de la distancia interplanar para la estructura wurtzita:

$$\text{Ley de Bragg : } 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (6.1)$$

$$\text{Distancia interplanar : } d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (6.2)$$

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

se puede estimar un aumento del 0.4 % para el parámetro a y del 0.5 % para el parámetro c al aumentar la cantidad de In del 0.4 % at. al 1.5 % at.

En cuanto a las medidas de raman resonante, aunque se analizarán más en detalle en un apartado posterior, indicar aquí que se observa un ensanchamiento del modo LO (de fonones ópticos longitudinales) hacia menores frecuencias al aumentar cantidad de In incorporado en las nanoplacas (figura 6.13b). Este efecto era de esperar si se considera que el In presenta una masa mayor que el Zn ($m_{In} = 114.8$ uma; $m_{Zn} = 65.4$ uma), y que la frecuencia de los fonones es inversamente proporcional a la masa.

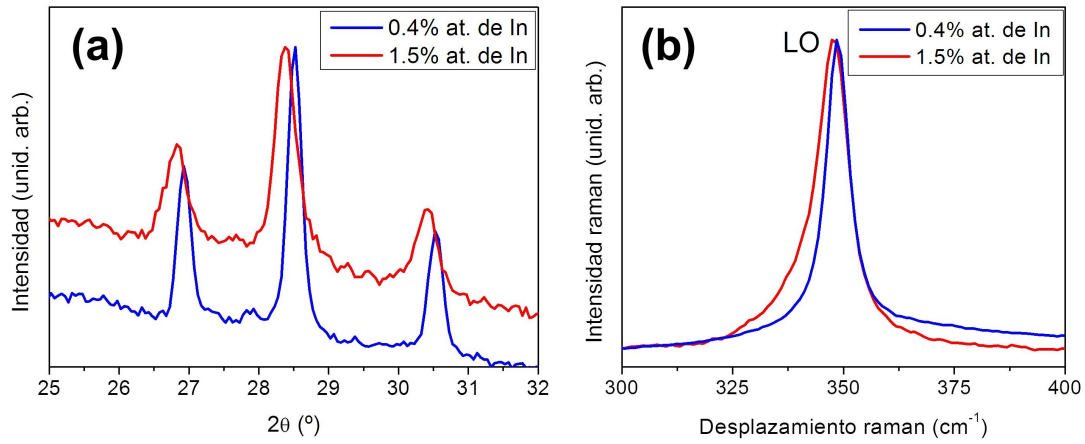


Figura 6.13: (a) Desplazamiento hacia menores ángulos de los picos de difracción de rayos X al aumentar la cantidad de In en las nanoplacas. (b) Ensanchamiento hacia menores frecuencias del modo LO en raman resonante al aumentar el In incorporado en las placas.

En lo que se refiere a las direcciones de crecimiento, se han realizado medidas de TEM para determinar dichas direcciones en las nanoplacas. En las imágenes de TEM mostradas en la figura 6.14a,b se puede ver claramente la simetría hexagonal que presentan las placas. En la figura 6.14c se presenta el diagrama de difracción de electrones (SAED) correspondiente a la placa de la figura 6.14a. Considerando que el SAED se encuentra rotado unos 8° en sentido horario con respecto a la imagen, se determina que las direcciones de crecimiento de las placas, es decir, aquellas que son perpendiculares a cada una de las caras laterales, pertenecen a

6.2 Caracterización morfológica y estructural

la familia $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. A partir del eje de zona del SAED también se puede obtener que las caras de mayor tamaño (superior e inferior) de las placas pertenecen a los planos polares $\{0001\}$. Estas observaciones se confirman con imágenes de TEM con resolución atómica y su correspondiente transformada de Fouier (FFT), presentadas en la figura 6.14d. A la vista de estas imágenes, parece que el In en estas estructuras favorece el crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, en detrimento de la dirección $[0001]$ (figura 6.14e). Consecuentemente, al no producirse crecimiento a lo largo de la dirección $[0001]$, no se observan faltas de apilamiento o maclas, que en otras estructuras aparecen perpendiculares a dicha dirección.

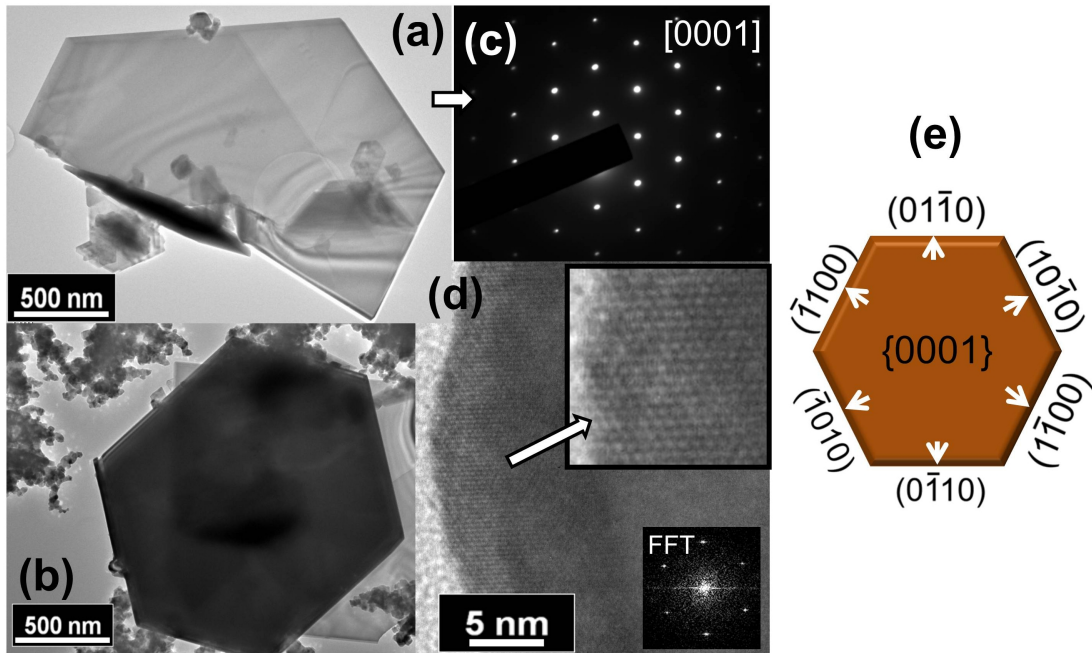


Figura 6.14: (a)-(b) Imágenes de TEM de dos nanoplacas de ZnS:Ga. (c) SAED en eje de zona $[0001]$ realizado sobre la placa (a). (d) Imágenes a mayores aumentos realizada sobre el vértice de una placa, en donde se pueden distinguir los planos cristalinos. La FFT realizada sobre esta imagen indica el mismo eje de zona $[0001]$ que el observado en el SAED. (e) Esquema del crecimiento de una nanoplaca.

En las observaciones realizadas con el TEM también se han localizado pequeños cristales rodeando a placas, de los cuales se muestra un ejemplo en la

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

figura 6.15a. Se confirma que estas zonas son policristalinas a partir de su diagrama de difracción de electrones (figura 6.15b). Las medidas de EDX realizadas en TEM sobre los "cristalitos" revelan un contenido en In mayor que en el caso de las nanoplacas (en torno a un 3.5 % at.). De esta forma parece que el dopante que no puede incorporarse en las placas se acumula en los cristalitos. Las agrupaciones de pequeños cristales también se pueden ver en las imágenes de SEM, y parecen ser la primera fase del crecimiento, sobre los cuales crecen después la nanoplacas (figura 6.15c).

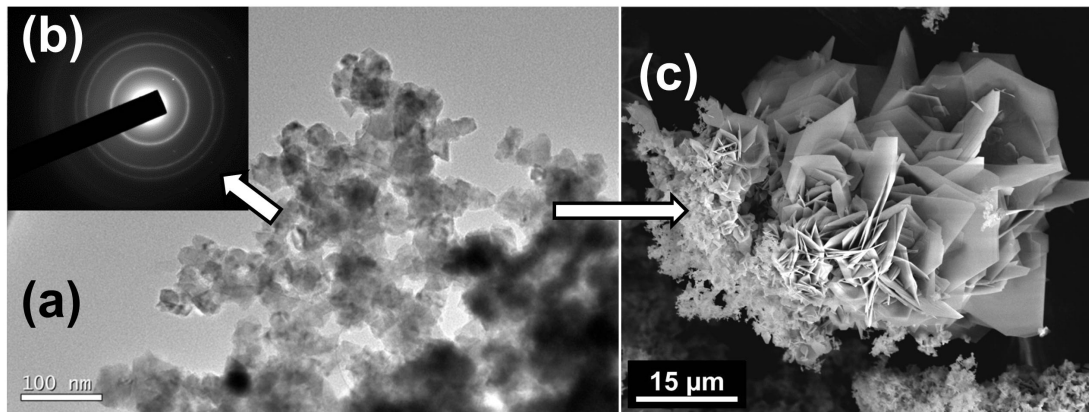


Figura 6.15: (a) Imagen de TEM de los cristales que rodean a las placas. (b) SAED de los cristales, que indica que se orientan de forma aleatoria. (c) Imagen de SEM de placas creciendo a partir de una base formada por la agrupación de los cristales observados en TEM.

Las medidas de EBSD confirman que las caras superior e inferior de las nanoplacas corresponden a los planos $\{0001\}$. En la figura 6.16 se presenta el diagrama de Kikuchi de una placa (con la identificación de los planos asociados a cada línea marcada), junto a su correspondiente diagrama polar. Se puede ver que el eje de zona del patrón ha cambiado con respecto al de las cintas y espadas (que era el $[\bar{1}2\bar{1}0]$). Debido a que los planos polares no son energéticamente favorables en el ZnS puro [146], parece que la introducción del In consigue estabilizar dichas superficies, como ya se ha descrito para el ZnS:Ga.

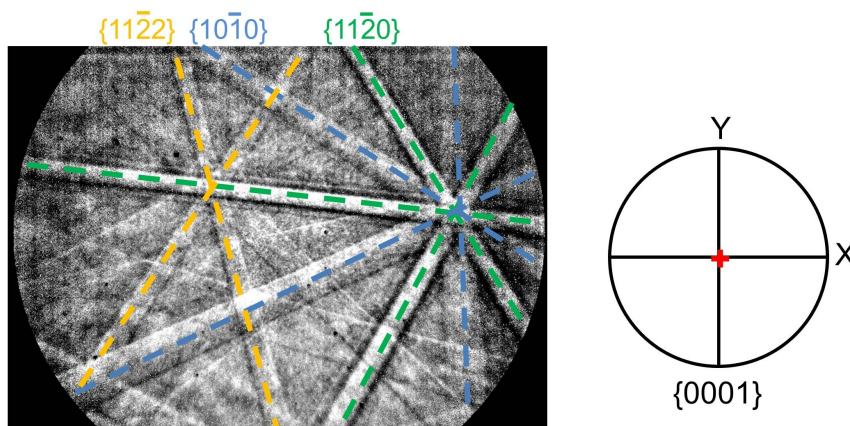


Figura 6.16: Patrón de Kikuchi de una nanoplaca, en donde se indexan algunos de los planos cristalinos. Junto a él se representa en correspondiente diagrama polar en eje de zona $[0001]$.

6.3. Medidas de raman

Las medidas de raman, tanto resonante como no resonante, permiten caracterizar la calidad cristalina de las estructuras así como el efecto del dopante.

Las medidas de raman no resonante ($\lambda_{exc}=633$ nm) se muestran en la figura 6.17. En la figura se puede ver que, tanto en las cintas (figura 6.17a) y espadas (figura 6.17b) como en las nanoplacas (figura 6.17c), sigue dominando el pico asociado al modo LO, en 348 cm^{-1} para las cintas y en 347 cm^{-1} para las placas. El ligero desplazamiento observado en este pico puede proceder de la incorporación del In, que por su mayor masa desplazaría el pico hacia menores frecuencias. En las estructuras de ZnS:In es visible el modo TO en torno a 268 cm^{-1} . Al igual que se ha observado en otras ocasiones, se observa la aparición de modos asociados a procesos de dos fonones en el borde de la zona de Brillouin (en la zonas entre 150 y 220 cm^{-1} , entre 360 y 460 cm^{-1} y entre 600 y 700 cm^{-1} [112, 120]). Nuevamente el aumento de estos modos puede estar asociado a la ruptura de simetrías en la red del ZnS, por la introducción del dopante, lo que daría lugar a una relajación de las reglas de selección raman [114-116, 165], que favorecería el incremento de modos menos comunes. Una mayor incidencia de estos modos se observa en los espectros de las cintas, lo que también puede estar asociado a ruptura de simetrías,

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

pero en este caso producida por la presencia de un mayor número de faltas de apilamiento, como se observó en la medidas de TEM.

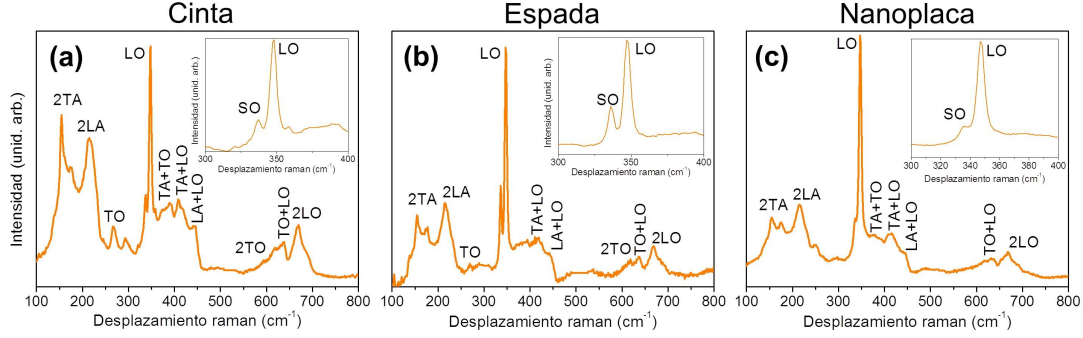


Figura 6.17: Espectros de raman no resonante de (a) cinta, (b) espada y (c) nanoplaca.

Las medidas de raman resonante ($\lambda_{exc}=325\text{nm}$) realizadas tanto sobre las espadas y las cintas como sobre las nanoplacas presentan los modos ópticos longitudinales (LO) del ZnS, tal y como ocurre en el material puro y dopado con Al y Ga, descritos en capítulos anteriores. Aparecen hasta 5 réplicas, situadas en las siguientes posiciones: 350 cmcm^{-1} , 699 cmcm^{-1} , 1047 cmcm^{-1} and 1395 cmcm^{-1} . La aparición de un alto número de réplicas es indicativo de una buena calidad cristalina en el material a pesar de la incorporación del In a la red del ZnS.

En las espadas se ha observado una variación del espectro raman resonante asociado a la diferente orientación cristalina de las dos hojas (figura 6.18). En primer lugar, estudiando cada una de las hojas por separado, se observa una variación de la intensidad relativa de los modos LO y 2LO al rotar la hoja con respecto al eje de polarización del láser. Al igual que ocurría en las cintas de ZnS puro o en otros materiales [123], cuando el eje de polarización es paralelo al eje largo de la hoja el modo 2LO domina frente al LO, mientras que cuando el eje de polarización es perpendicular pasa a dominar el LO. Por otro lado, se ha visto un efecto único de las espadas, asociado a que las hojas presentan dos orientaciones cristalinas diferentes. En el espectro de la figura 6.18a se observa como la intensidad relativa de los modos LO y 2LO cambia al medir el espectro en una hoja o en otra, sin rotar en ningún momento la estructura. Recordando las

6.3 Medidas de raman

direcciones de crecimiento que se determinaron con las medidas de TEM, se puede inferir que aquella hoja que tenga su dirección $[10\bar{1}0]$ paralela o cuasi-paralela al eje de polarización del láser es la que presenta un mayor cociente $2LO/LO$ (como se puede ver en la figura 6.18a). Este efecto coincide con la idea de que la susceptibilidad eléctrica del ZnS es menor a lo largo del eje c ($\chi_{e,a}=7.5$ frente a $\chi_{e,c}=4.1$), lo que incrementa la intensidad de los modos de raman resonante a lo largo de una dirección perpendicular a dicho eje, como se describió en el capítulo 2 del ZnS puro. En la figura 6.18b se presenta un mapa del cociente $2LO/LO$ sobre una zona amplia de una espada, comprobándose que el cambio de intensidad asociado a la orientación cristalina se mantiene a lo largo de toda la espada.

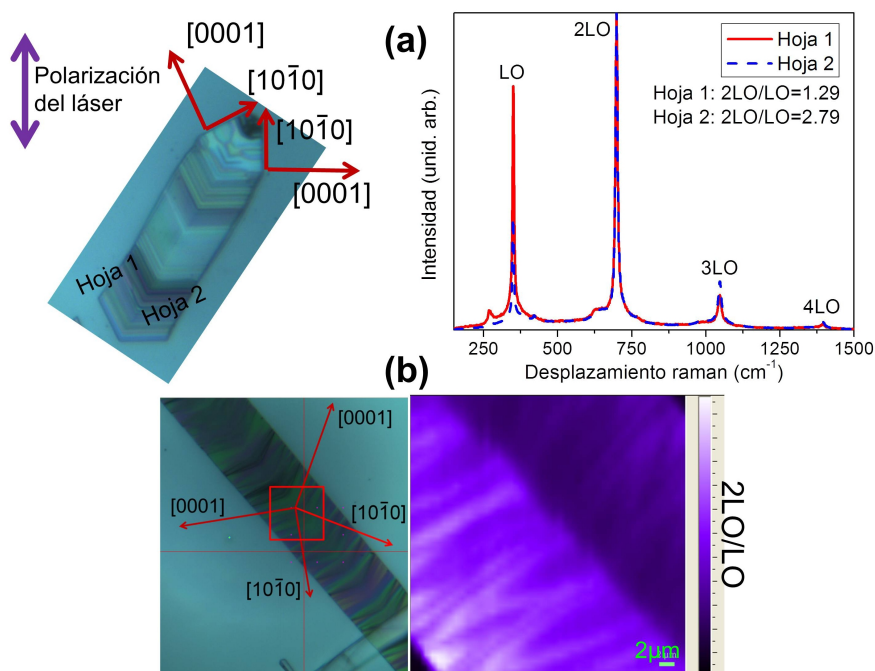


Figura 6.18: (a) Comparativa del espectro raman resonante tomado en dos hojas de una misma espada, de la que se muestra una imágenes óptica. Las direcciones de crecimiento se marcan sobre la espada. El cociente de intensidades $2LO/LO$ se presenta junto a los espectros. (b) Mapa del cociente $2LO/LO$ tomado sobre una región de la espada de presentada en la imagen óptica.

6.4. Medidas de absorción

Para realizar una primera caracterización de la estructura de bandas de las estructuras de ZnS dopado con In, se llevan a cabo medidas de absorción óptica. Las estructuras seleccionadas para realizar estas medidas son tanto las espadas y las cintas, estructuras que presentan la cantidad más baja de dopante incorporado, como las nanoplacas con el máximo de dopante incorporado (en torno al 1.5 % at.). Esto va a permitir estudiar el efecto del dopante sobre el espectro de absorción.

Los espectros de absorción para cintas y espadas y para nanoplacas se presentan en la figura 6.19. El espectro correspondiente a cintas y espadas (figura 6.19a), que son las estructuras menos dopadas, se asemeja mucho más al del material puro (capítulo 3) que el de las nanoplacas más dopadas. Al igual que en el caso del ZnS puro, en la región de mayor incremento de la absorción, asociada a transiciones banda-banda, se observa un hombro hacia menores energías. Este hombro se asocia a transiciones entre niveles aceptores o donores poco profundos, cuya absorción tiene un umbral ligeramente por debajo del de la banda de energía prohibida E_g [124]. Al dibujar líneas paralelas a las dos pendientes de absorción observadas, se obtiene un valor para E_g de 3.8eV, mientras que el nivel poco profundo se sitúa a 0.1eV de una de las bandas. Este nivel puede proceder de impurezas nativas en el material, ya que también aparece en el ZnS puro.

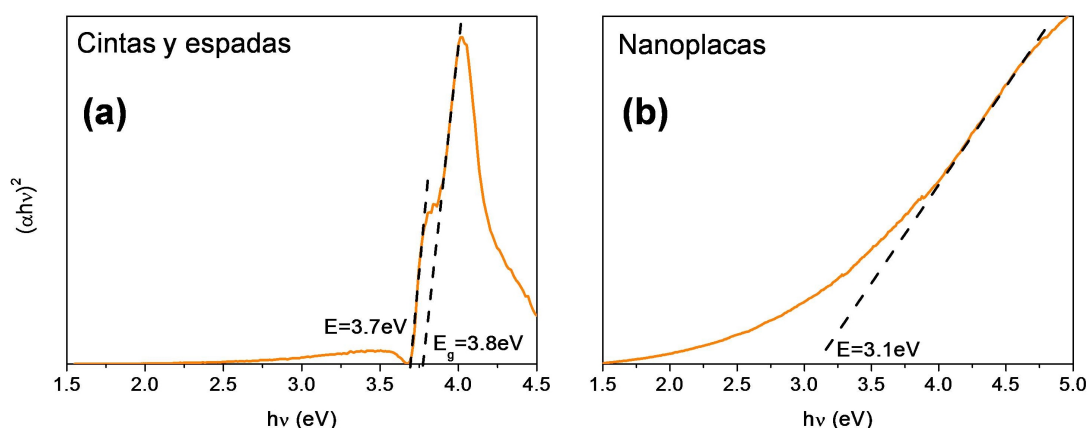


Figura 6.19: Representación de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$, siendo α la absorción del material: (a) Cintas y espadas de ZnS:In. (b) Nanoplacas de ZnS:In.

Un incremento en la cantidad de dopante incorporado en las estructuras da lugar cambios en la absorción del material. En el espectro de las nanoplacas (figura 6.19b) se observa un aumento de la absorción en la región visible, lo que puede estar asociado a la aparición de un mayor número de niveles de defectos en la banda de energía prohibida del ZnS. Estos defectos pueden proceder de estados asociados directamente a las impurezas de In en la subred de Zn, o a defectos generados para compensar la diferencia de carga introducida por el dopante. El borde de absorción asociado a transiciones banda de valencia - banda de conducción no aparece ahora tan claramente definido. La línea dibujada paralela a la región en la que cambia la pendiente del espectro indica un cambio en el borde de absorción del material hacia 3.1eV. Este desplazamiento se asocia a los niveles del In, que actúa como impureza donora, localizados por debajo de la banda de conducción, que nos permite estimar, comparando con el valor de la banda prohibida en el material puro (3.7-3.8eV), que el nivel introducido por el In se encuentra a unos 0.6-0.7eV de la banda de conducción, más profundo que en el caso de los niveles introducidos por el Al y el Ga. Esta estimación se aproxima bastante bien al valor encontrado en la literatura (0.50 eV en [153] y entre 0.4-0.6eV en [168]).

6.5. Catodoluminiscencia

La incorporación del In a la red ZnS da lugar a un cambio en las propiedades luminiscentes del material, debido tanto a los niveles introducidos por la propia impureza como a la aparición de defectos o complejos de defectos para compensar la diferencia de carga introducida por el In^{3+} en posiciones de Zn^{2+} . Estos cambios se van a estudiar con medidas de catodoluminiscencia (CL) realizadas en el SEM.

Al igual que se hizo en capítulos anteriores, se utiliza como referencia la emisión lumiscente del material puro para determinar el cambio que produce el dopante. Como describió en los resultados relativos al ZnS puro, la emisión luminiscente se ve afectada por la temperatura de depósito a la que crecían las estructuras. En ese caso, a bajas temperaturas de depósito, donde aparecen los nanohilos, domina una banda centrada en 2.6eV, mientras que a altas temperaturas, donde aparecen las nanocintas y las barras, el máximo de emisión está centrado en 2.4eV. De acuerdo con esto, se va a comparar la emisión de CL de estructuras

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

crecidas a una temperatura de depósito similar, es decir, la emisión de las estructuras jerarquizadas y de las nanoplacas con la de los nanohilos, y la de las cintas y espadas con la de las nanocintas del ZnS puro.

Los espectros de CL, medidos a temperatura ambiente, de todas las estructuras de ZnS:In se presentan en la figura 6.20, junto a los espectros correspondientes del material puro. Al comparar estos espectros se observa claramente que la incorporación del dopante produce un cambio en la emisión dominante, de la región azul-verde a la región naranja-roja del espectro. Todas las estructuras de ZnS:In presentan una banda centrada en 1.9eV, a pesar de la diferencia de % at. de In o de la temperatura de depósito. Esta banda ya se ha asociado en trabajos previos de ZnS masivo al In [166]. Parece por tanto que la presencia del In domina

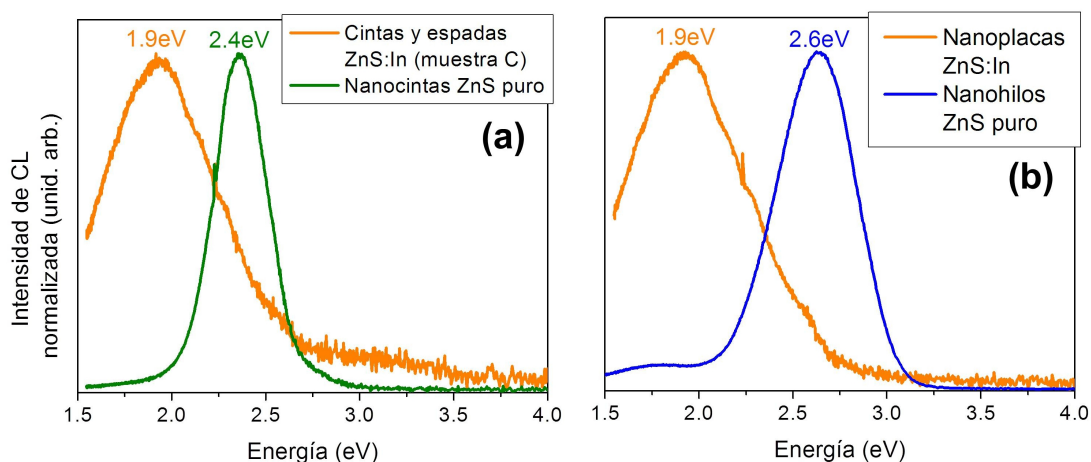


Figura 6.20: Espectros de CL medidos a temperatura ambiente de (a) espadas y cintas (muestra C) y (b) nanoplacas de ZnS:In. Los espectros de CL del material puro obtenido a temperaturas similares se presentan junto a los espectros del material dopado.

sobre la temperatura de depósito a la hora de determinar las características de la luminiscencia. El cambio en la CL de las estructuras menos dopadas (cintas y espadas) en el mismo sentido que las más dopadas (nanoplacas) confirma la incorporación eficiente del dopante en las primeras. Por otro lado, tanto la banda en 2.4eV como la banda en 2.6eV del ZnS puro están relacionadas con vacantes de Zn, con lo que la reducción de la intensidad de estas bandas en el material

dopado también puede proceder de la incorporación del In en estas posiciones vacantes.

En las estructuras con menor contenido de dopante (cintas y espadas) se ha observado también una evolución del espectro de CL con el contenido de In en el material de partida. En las cintas y espadas de las muestras C (15 %wt. de In_2S_3) la banda naranja descrita en el párrafo anterior es dominante, mientras que en las de las muestras A (5 %wt. de In_2S_3) se observa la banda verde en 2.4eV, típica del material puro, junto a la banda naranja (figura 6.21a). La intensidad relativa de estas bandas cambia al variar la densidad de excitación (figura 6.21b), en particular la intensidad relativa de la banda verde aumenta al hacerlo la densidad de excitación. Este efecto, que se ha observado en otros semiconductores [164], puede surgir de que la banda naranja-roja está asociada a defectos presentes en baja concentración, pero más eficientes que los defectos de la banda verde. Esta observación coincide con la idea de que la banda en 2.4eV procede de defectos nativos del ZnS, y por tanto en alta concentración, mientras que la banda en 1.9eV está asociada al In, presente en menor concentración.

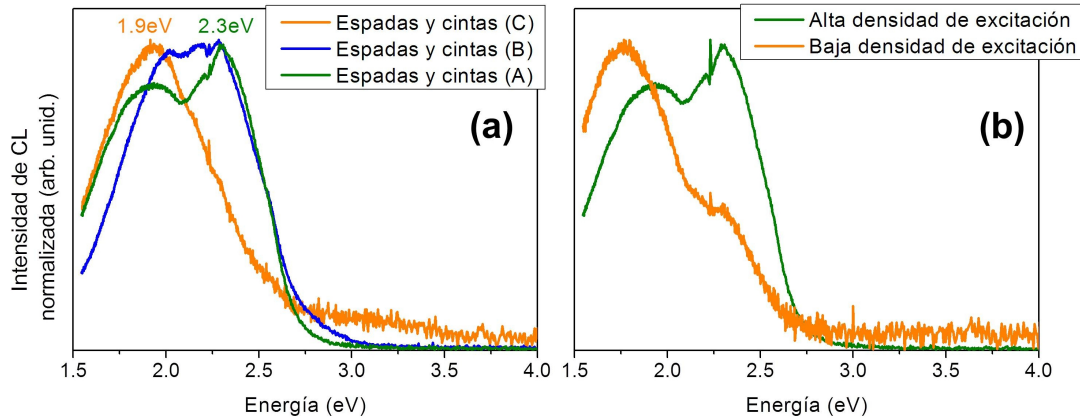


Figura 6.21: (a) Cambio en el espectro de CL de espadas y cintas, medido a temperatura ambiente, al aumentar la cantidad de In en el material de partida. (b) Cambio del espectro de espadas y cintas de la muestra B al variar la densidad de excitación.

La anchura a media altura que presenta la emisión naranja-roja en 1.9eV, relacionada con el dopado con In, sugiere que puede estar formada por más de

una componente. La reducción de la temperatura de medida de la CL aporta más información sobre este punto, ya que permite resolver las componentes gracias a cambios en las intensidades relativas y/o reducción de las anchuras, asociadas al distinto comportamiento de cada componente con la temperatura. El máximo de emisión de cintas y espadas se desplaza hacia menores energías al reducir la temperatura. Si se observan los espectros de la figura 6.22a, se ve que este desplazamiento se corresponde con un incremento en la intensidad de una componente centrada en 1.6eV, la cual es claramente visible a temperatura de nitrógeno líquido, mientras que a temperatura ambiente sólo se resuelve en condiciones de baja excitación. En el caso de las nanoplacas, el desplazamiento observado es mucho menor, pero también se puede asociar a un aumento de una componente de menor energía (figura 6.22b).

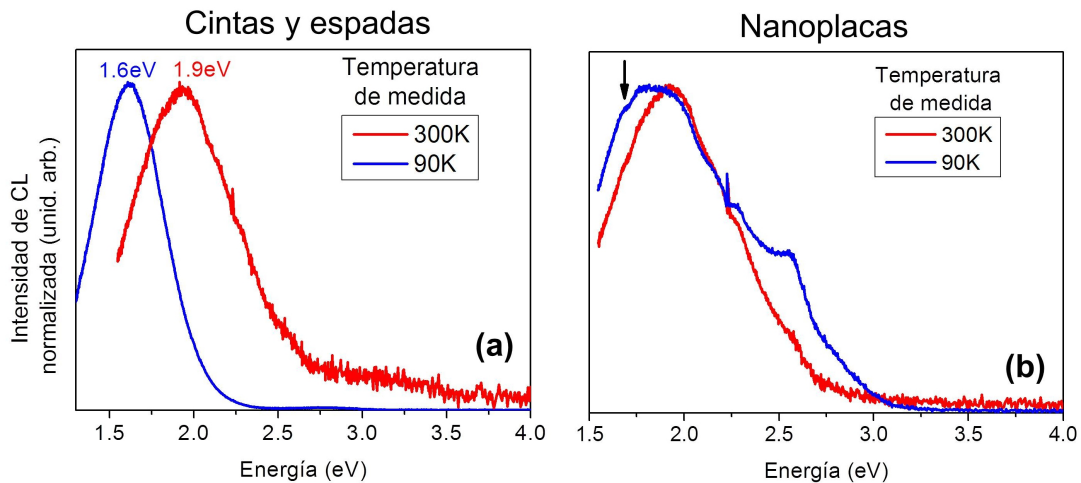


Figura 6.22: Cambio en el espectro de CL de (a) espadas y cintas, y de (b) nanoplacas, al reducir la temperatura de medida.

Teniendo en cuenta todo lo descrito anteriormente, la banda de emisión asociada al In está compuesta por al menos dos componentes: una en torno a 1.6eV y otra en 2.0eV. La deconvolución de los espectros de CL se presenta en la figura 6.23.

Por otra parte, a partir de la evolución de la intensidad de la CL con la temperatura se pueden determinar las energías de activación, que resultan ser de 86

meV y 54 meV, respectivamente. La segunda de las componentes es dominante a temperatura ambiente y a mayores concentraciones de dopante, mientras que la primera domina a baja temperatura y a bajas concentraciones de In. Estas dos componentes pueden estar asociadas a dos tipos diferentes de defectos relacionados con la incorporación del In a la red del ZnS, como por ejemplo In_{Zn} o bien complejos $\text{V}_{\text{Zn}}\text{-In}_{\text{Zn}}$. De esta forma, a bajas concentraciones el In se incorporaría en posiciones de Zn, mientras que al aumentar la cantidad de dopante sería necesaria la generación de un mayor número de defectos para compensar la diferencia de carga, dando lugar a emisiones de energías diferentes.

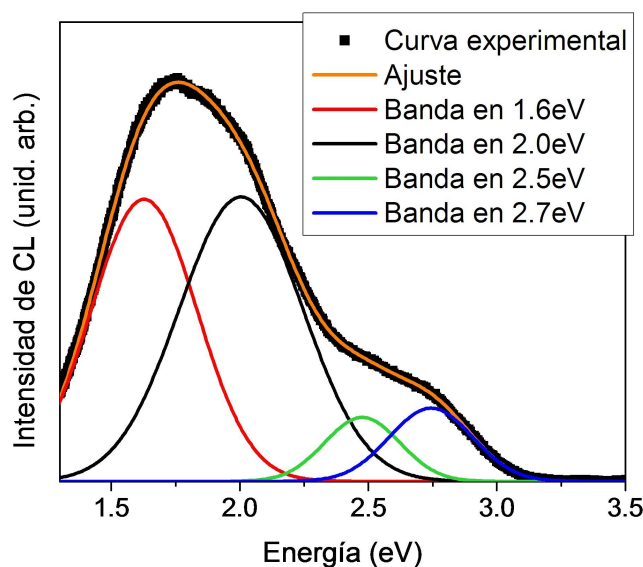


Figura 6.23: Deconvolución a gaussianas de la emisión de las nanoplácas de ZnS:In a 100K ($R^2=0.9997$).

La intensidad relativa de las bandas también se ve afectada por la diferencia en morfología de las estructuras. Las distintas morfologías pueden dar lugar a diferentes estructuras de defectos, asociadas a distintas caras expuestas, lo que puede provocar cambios en la luminiscencia. Como ya se ha discutido, las cintas y espadas presentan en sus superficies de mayor tamaño planos no polares, mientras que en las nanoplácas hay un dominio de los planos polares. La influencia de las caras del cristal sobre la CL se ha visto en materiales simiales al ZnS, como el

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

ZnO [162, 163], además de en las estructuras de ZnS:Ga estudiadas en este mismo trabajo (capítulo 5).

Se han realizado también medidas de CL con resolución temporal de la banda naranja en 1.9eV (que es la que está relacionada con la incorporación del dopante) para estudiar su comportamiento cinético. La curva de desexcitación y el correspondiente ajuste a una ley exponencial (ecuación ??) de esta banda se presenta en la figura 6.24.

$$I_{CL} \propto \sum_i \exp(-t/\tau_{CL,i}) \quad (6.3)$$

A partir de esta expresión se determinan dos tiempos de vida para las emisiones que componen la banda, el primero de unos 300 μs y el segundo en torno a 2.5 ms. De esta forma se vuelve a confirmar la presencia de al menos dos componentes en la banda centrada en 1.9 eV. Los tiempos de vida del material dopado son diferentes a los obtenidos para el caso de las emisiones del ZnS puro, que eran de 250 μs para la banda en 2.6 eV y de 400 μs , 4.0 ms y 25 ms para la banda en 2.4 eV. Por tanto, el comportamiento cinético de la CL del material dopado difiere del comportamiento del material puro. Por otro lado, los diferentes tiem-

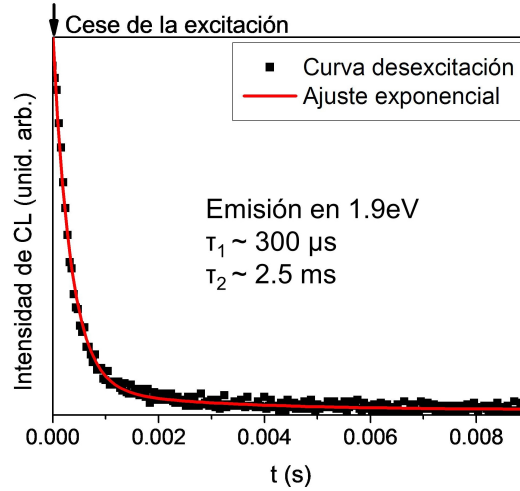


Figura 6.24: Curva de desexcitación de la banda del ZnS:In centrada en 1.9eV.

pos de vida observados en un rango de energías similar puede proceder de pares de donores-aceptores con distinta energía de enlace. Aquellos pares con mayor

energía de enlace, es decir, aquellos en que el donador y el aceptor se encuentran más próximos, tendrán menores tiempos de vida [173]. Además, la contribución de los pares con menor energía de enlace se puede reducir al aumentar la temperatura, ya que éstos pueden disociarse más fácilmente. Con este razonamiento se puede inferir que el tiempo de vida de $300\mu\text{s}$ correspondería a la componente en 2.0 eV, dominante a temperatura ambiente, mientras que el tiempo de vida de 2.5 ms correspondería a la componente en 1.6 eV.

Finalmente, para caracterizar la distribución de los defectos relacionados con las emisiones luminescentes, se han realizado medidas de CL con resolución espacial. En el caso de las estructuras de ZnS:In las imágenes de CL obtenidas muestran una distribución bastante uniforme de la emisión. Sólo se observan variaciones en el caso de las espadas, como la que se presenta en la figura 6.25. En esta imagen se puede ver que la zona del defecto central presenta una emisión menor que en las hojas (flecha blanca en la figura 6.25). La reducción de la emisión de CL sobre el defecto puede proceder de tensiones y un mayor desorden de la red cristalina en esta zona, que generan una mayor densidad de defectos no radiativos.

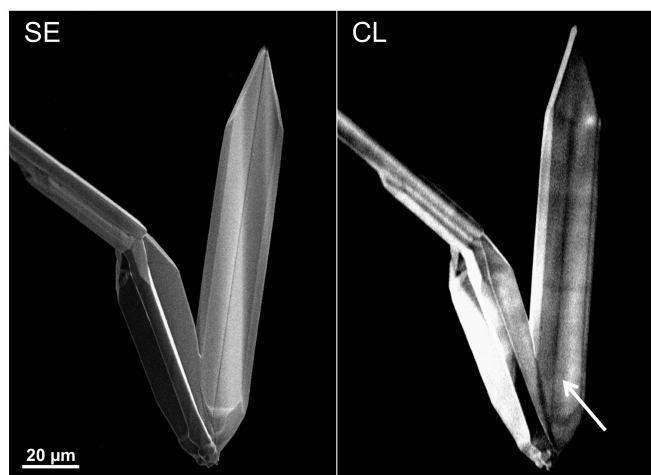


Figura 6.25: Imagen de CL de una espada de la muestra C.

6.6. Medidas de REBIC

Para obtener más información sobre la posible estructura del defecto central (como aparición de zonas de acumulación de carga), se han realizado medidas de REBIC sobre las espadas. Ejemplos de imágenes REBIC tomadas sobre una de las espadas más grandes se presentan en la figura 6.26. El detalle más notable del contraste REBIC que se observa es una región más oscura en la zona central de la espada (figura 6.26a, marcado con una flecha blanca). Esta región oscura se puede deber al atrapamiento de portadores en el defecto central. Un estudio a mayores aumentos de esta región indica que en la zonas de contacto entre las hojas (figura 6.26b), aparece un contraste claro-oscuro. Al obtener el perfil de intensidades sobre este contraste (figura 6.26c) se observa claramente una curva tipo "peak and trough" [94, 151, 152], asociada a la acumulación de carga en esa zona.

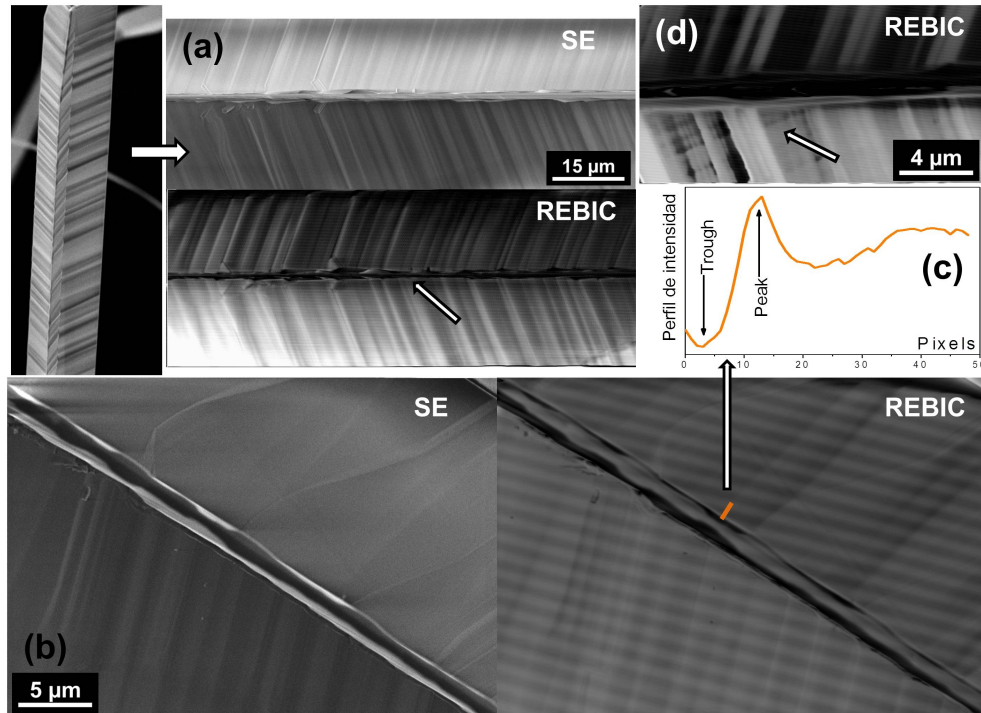


Figura 6.26: Medidas de REBIC realizadas sobre una estructura con tres hojas.

Por otro lado, en algunas regiones sobre las hojas se ve un contraste en forma de líneas paralelas más oscuras, que forman 30° con el defecto central (figu-

ra 6.26d). Por la posición de estas líneas, pueden estar asociadas al atrapamiento de portadores de carga en las faltas de apilamiento que se describieron en las medidas de TEM.

6.7. Aplicación de las nanoplacas: sensado de gases

Las nanoplacas de ZnS:In obtenidas presentan una proporción de superficie expuesta bastante elevada, debido a su forma y a su grosor nanométrico. Por esta razón pueden ser útiles para aplicaciones en las que la superficie juegue un papel importante, como es el caso del sensado de gases. El estudio de las propiedades de sensado del ZnS está limitado a unos pocos trabajos [24-27], no estando ninguno de estos trabajos dedicado al material dopado, lo que hace interesante este estudio en nanoplacas de ZnS:In.

Las medidas de sensado de gases se han realizado en el laboratorio del grupo del Profesor Mathur en la Universidad de Colonia. El sistema experimental empleado se esquematiza en la figura 6.27. La respuesta de la muestra se determina midiendo el cambio de resistencia que se produce al introducir el gas. Para ello, se emplea un fuente de tensión combinada con un mutímetro (Sourcemeter Keithley 2401), que aplica una pequeña tensión constante a la vez que mide el cambio de resistencia. En primer lugar la muestra a estudiar se monta sobre un resistor de base cerámica. Por uno de los lados este resistor tiene un circuito que permitirá elevar la temperatura de la muestra, y por el otro lado tiene contactos en línea entre los cuales es posible pegar las estructuras que se quieren estudiar. Una vez montada, la muestra se introduce en una cámara aislada para poder tener una atmósfera controlada del gas que se quiere sensar. El flujo de gas introducido se controla por medio de un controlador de flujo Aera ROD-4. Por otro lado, la temperatura de la muestra se puede aumentar usando un generador de voltaje EA-PS 3032-10B, que al aumentar el voltaje incrementa la corriente que pasa por el resistor y así la temperatura de la muestra por efecto Joule, mientras que se usa un multímetro Keithley 2700 calibrado para que los valores de voltaje medidos se correspondan con temperaturas reales en el sistema. Los controladores

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

de flujo y temperatura se regulan desde un software instalado en el ordenador, el cuál también recoge los datos de resistencia y temperatura que le llegan desde los multímetros. El modo de trabajo es introducir en primer lugar un gas inerte, generalmente N_2 , seguido del gas a estudiar, y finalmente de nuevo N_2 . De esta forma se puede realizar varios ciclos para evaluar la estabilidad de las propiedades de sensado.

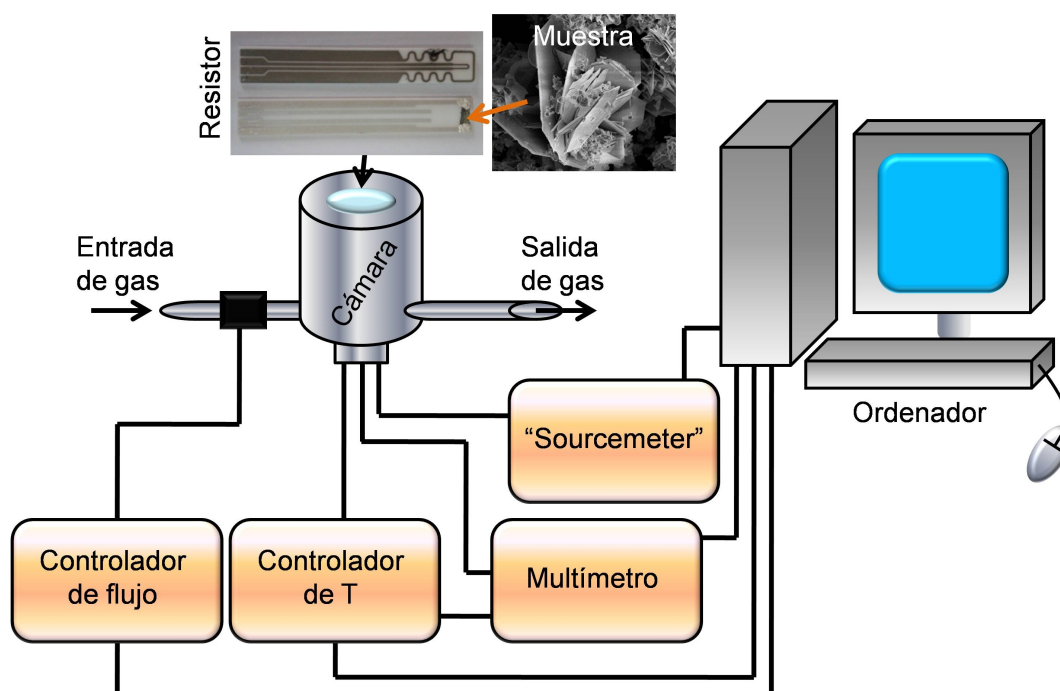


Figura 6.27: Esquema del sistema experimental empleado para realizar las medidas de sensado de gases en las nanoplacas de ZnS:In.

Aunque se han realizado estudios con otros gases (etanol, CO), el gas para el que se ha obtenido una mejor sensibilidad por parte del material es el NH_3 . Todo los resultados descritos a continuación se refieren a este gas. Para realizar las medidas de sensado, se introduce NH_3 diluido en N_2 en una concentración de 500 ppm, con lo que se está evaluando la respuesta de las estructuras a pequeñas cantidades de NH_3 . En primer lugar, se mide si hay un cambio de resistencia a diferentes temperaturas de trabajo, para buscar aquella que sea idónea para el sensado, ya que se sabe que la respuesta depende de la temperatura [25]. Se

6.7 Aplicación de las nanoplacas: sensado de gases

observa que la resistencia de las placas se reduce al aumentar la temperatura. Para las nanoplacas de ZnS:In en atmósfera de NH_3 la temperatura óptima de trabajo, es decir, aquella para la cual se observa un mayor cambio de resistencia al introducir el gas, es de aproximadamente 100°C . A partir de ahora, todas las medidas que se muestran están realizadas a dicha temperatura.

Una vez determinada la temperatura óptima de trabajo, se evalúa la respuesta de la muestra a la entrada de gas y el tiempo de dicha respuesta. La curva obtenida para varios ciclos con diversos tiempos de exposición se presentan en la figura 6.28a. En la gráfica se comprueba como la resistencia aumenta cuando se introduce un flujo de NH_3 , mientras que se reduce cuando éste se sustituye por un flujo de N_2 . Este comportamiento se mantiene durante varios ciclos, y el cambio de resistencia es mayor cuanto mayor es el tiempo de exposición. Para el mayor tiempo de exposición de la curva (30 min) se ha comprobado que el porcentaje de variación de la resistencia ($\Delta R = 2\%$) se mantiene a lo largo de varios ciclos (figura 6.28b).

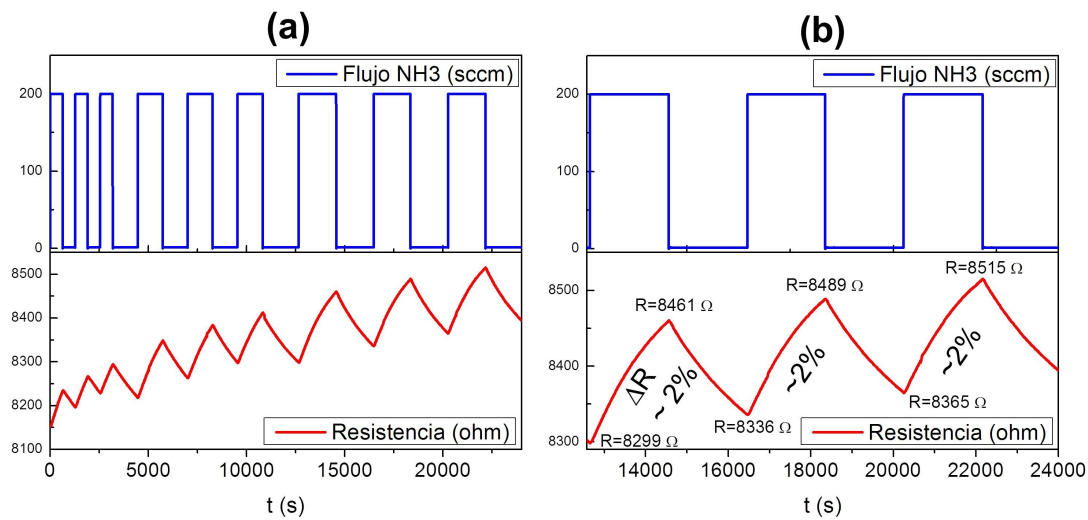


Figura 6.28: (a) Cambio de resistencia de las nanoplacas de ZnS:In al ser expuestas a un flujo de 200 sccm de NH_3 (con concentración de 500 ppm) a lo largo de varios ciclos de diferentes tiempos: 10, 20 y 30 min. (b) Tres ciclos seguidos de 30 min de exposición, en donde se comprueba que el porcentaje de cambio de resistencia se mantiene invariable. Temperatura de trabajo: 100°C .

Capítulo 6. Micro- y nanoestructuras de ZnS:In

Sin embargo, el tiempo de respuesta de la muestra es bastante largo, mientras que en las aplicaciones de sensado de gases es vital una respuesta rápida a la presencia del gas. En todos los experimentos realizados a distintos tiempos (hasta 30 minutos), mostrados en la gráfica de la figura 6.28a, no se llega en ningún momento a alcanzar la saturación, es decir, no se llega un nivel constante de resistencia. Se ha medido un ciclo de 1 h de exposición en el que todavía no se llega a alcanzar la saturación (figura 6.29), si bien el cambio de resistencia obtenido es sólo ligeramente superior al correspondiente a 30 minutos, lo que indicaría que estamos próximos al valor de saturación.

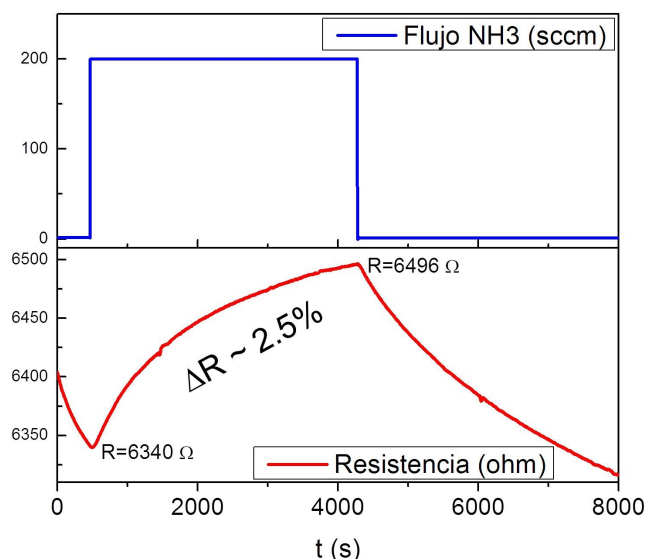


Figura 6.29: (Cambio de resistencia de las nanoplacas de ZnS:In al estar expuestas durante 1h a un flujo de 200sccm de NH_3 con concentración de 500 ppm. Temperatura de trabajo: 100°C).

La sensibilidad de las nanoplacas al NH_3 es bastante alta. En las gráficas de la figura 6.30 se muestra la respuesta a concentraciones crecientes de NH_3 , observándose cambio en la resistencia para concentraciones de NH_3 de hasta 63 ppm. La concentración para la cual este gas comienza a causar irritación en las mucosas del ser humano [174] es de 50 ppm, y la concentración peligrosa para la salud de forma inmediata es de 300ppm, con lo que se considera que la sensibilidad de las nanoplacas es apta para su uso en el sensado de NH_3 . Sin embargo, se ha

6.7 Aplicación de las nanoplacas: sensado de gases

observado un cambio en la resistencia de la muestra al ir realizado mayor número de experimentos, lo que puede estar relacionado con la degradación del material.

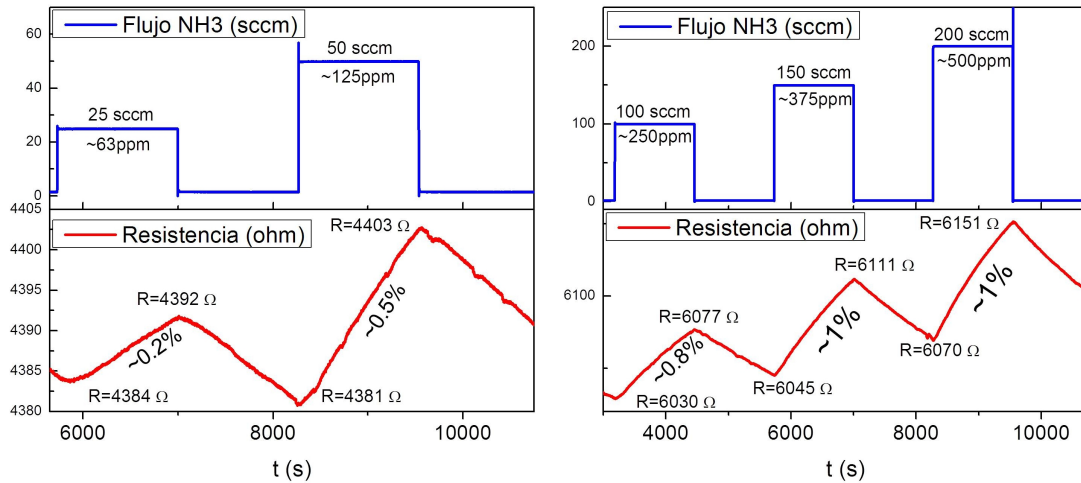


Figura 6.30: Sensibilidad de las nanoplacas de ZnS:In a la concentración de NH₃ en el flujo de gas. Temperatura de trabajo: 100°C.

Se han obtenido imágenes de SEM de las placas después de haber estado sometidas al NH₃. En las imágenes de la figura 6.31a se puede comprobar que la morfología de las estructuras no presenta ningún cambio aparente, y que la superficie de las placas no muestra daños. Sin embargo, la CL de las placas sí que ha variado ligeramente (figura 6.31b). Se observa un desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores energías, que podría surgir de un incremento de la intensidad relativa de la banda verde en 2.4eV asociada a estados de vacantes. Lo que esto nos indica es que, a pesar de que no se está alterando la morfología de las placas, sí que se está produciendo un cambio en su estructura de defectos, bien por la exposición al NH₃ o bien por la temperatura a la que se trabaja (100°C), lo que puede ser la causa del cambio en la resistencia observada al ir realizando un mayor número de experimentos.

Por tanto, gracias a la sensibilidad que presentan las placas al NH₃, parecen estructuras prometedoras para su uso en el sensado de este gas. Sin embargo, todavía es necesario mejorar su tiempo de respuesta y su estabilidad.

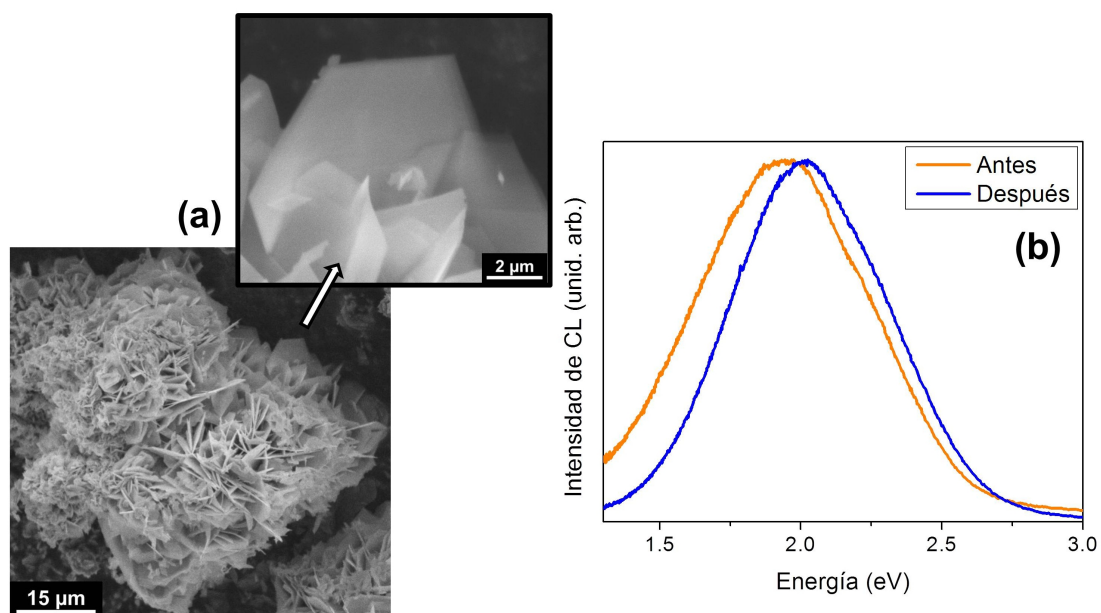
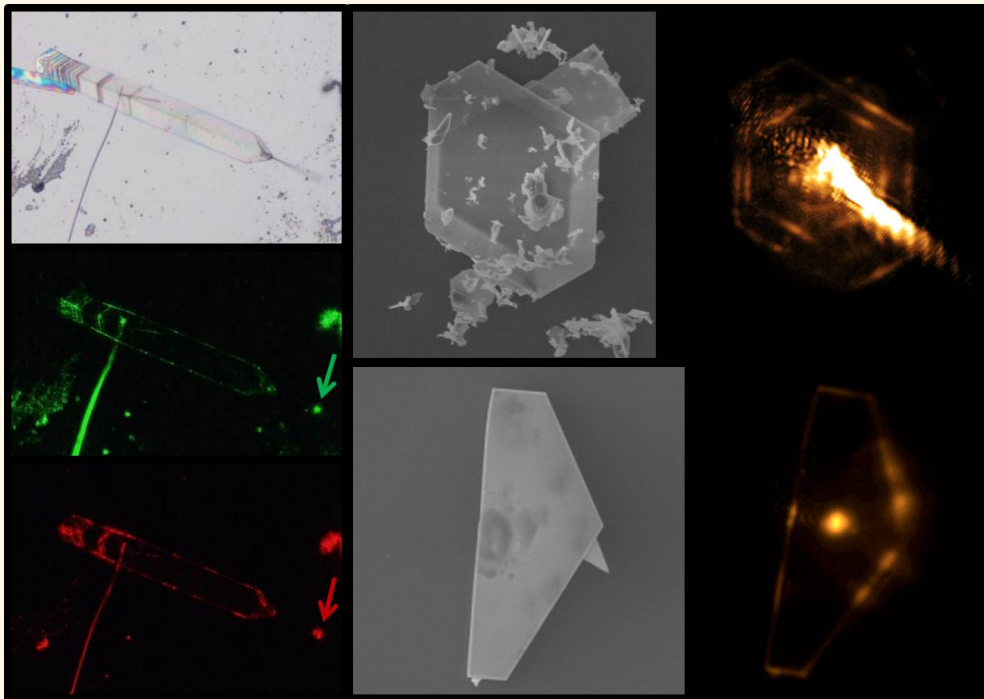


Figura 6.31: Imágenes de SEM de las nanoplacas después de realizar los estudios de sensado de gases. (b) Cambio en la CL de las nanoplacas tras el sensado.

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas



Abstract. High refractive index of ZnS (about 2.4 in the visible range) makes ZnS structures good candidates for fabricate light guides and resonant micro-cavities. Light guiding behaviour has been studied in several ZnS structures. ZnS:Ga and ZnS:In structures can support Fabry-Pérot and Whispering Gallery resonant modes. A good agreement has been found between the experimental results and the theoretical model used to describe both types of resonances.

7.1. Introducción

En este capítulo se van a estudiar las propiedades de guiado de luz y resonancias ópticas de las micro- y nanoestructuras de ZnS dopado descritas en los capítulos anteriores. El guiado de luz consiste en dirigir la luz de un punto a otro, utilizando un medio material, de forma que en el camino recorrido se produzca la menor pérdida de energía posible. En cuanto a las resonancias ópticas, se consiguen cuando la luz es confinada dentro de una cavidad resonante, por medio de reflexiones internas, de forma que se producen interferencias entre los sucesivos haces de luz, ya que recorren el mismo camino óptico dentro de la cavidad. Así aparecen máximos de interferencia en determinadas longitudes de onda. Debido a que la posición de los máximos de resonancia depende del tamaño de la cavidad, si éste está en el rango micrométrico o por debajo (micro-cavidades), se consigue que las resonancias estén lo suficientemente separadas para ser observables en el espectro visible [175]. Las cavidades resonantes se emplean principalmente en la fabricación de láseres [176-178], aunque también se han utilizado para fabricar sensores y biosensores de diversos tipos [179-183] o filtros ópticos [175, 184-186].

La forma más simple de conseguir una cavidad resonante es confinar la luz entre dos espejos (modos Fabry-Pérot, figura 7.1a), pero también se puede conseguir el confinamiento en una cavidad con la geometría adecuada mediante reflexiones internas totales (modos "whispering gallery", figura 7.1b), o bien en el interior de un defecto en un cristal fotónico (figura 7.1c). En este trabajo, se han estudiado cavidades resonantes de los dos primeros tipos. Las estructuras de ZnS son buenas

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

para actuar como guías de luz así como cavidades resonantes debido al índice de refracción elevado de material, en torno a 2.4 en el espectro visible [187]. Esto hace que el ángulo crítico para reflexiones totales internas, no sea muy alto (si se considera la estructura de ZnS rodeada de aire¹, es del orden de 24°), facilitando el confinamiento de la luz. Las distintas morfologías de las estructuras, conseguidas al variar el dopante, permiten además analizar distintos modos de guiado y de resonancias ópticas.

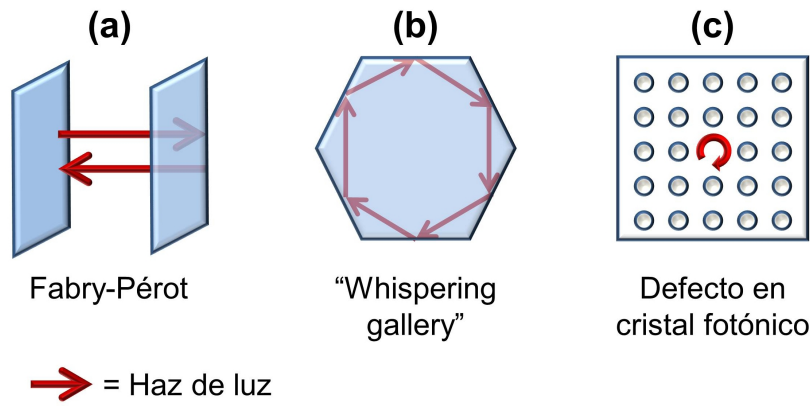


Figura 7.1: Ejemplos de cavidades resonantes: (a) Interferómetro de Fabry-Pérot. (b) Cavidad tipo "whispering gallery". (c) Defecto en un cristal fotónico. Las flechas rojas indican el camino que sigue la luz en el interior de la cavidad.

A pesar de lo prometedor del uso de micro- y nanoestructuras de ZnS para la fabricación de cavidades resonantes, se han realizado pocas investigaciones sobre este tema y sólo en material sin dopar. En particular, Zapien y col. [31] utilizan nanocintas de ZnS individuales, crecidas por evaporación térmica asistida por hidrógeno, como medio activo, cavidad resonante (tipo Fabry-Pérot) y guía de luz para fabricar un nanoláser en el UV. Ding y col. [32] crecen nanohilos por el mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) y estudian el fenómeno de láser en la emisión colectiva de los mismos, los cuales actúan también como cavidades resonantes

¹Para calcular el ángulo crítico se emplea la fórmula:

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_{\text{exterior}}}{n_{\text{interior}}}\right) = 24^\circ \quad (7.1)$$

7.2 Comparación entre la catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia

tipo Fabry-Pérot. En ambos casos se estudian nanoestructuras (nanocintas y nanohilos) de ZnS sin dopar, mientras que este capítulo se va a centrar en cavidades resonantes de micro-estructuras de ZnS dopado con morfologías más variadas.

El capítulo se ha dividido en tres secciones. En la primera se analizará la diferencia entre los espectros de catodoluminiscencia, estudiados en los capítulos anteriores, y los espectros de fotoluminiscencia. Debido a que la fuente de excitación en ambos tipos de medida es diferente (electrones en el primer caso y fotones en el segundo), la información que aportan puede ser diferente [89, 103, 188]. Este análisis es necesario porque la luz que se está confinando para estudiar las resonancias ópticas es aquella procedente de la fotoluminiscencia del material. En la segunda sección se mostrará el guiado de luz por parte de algunas de las estructuras de ZnS. Por último, en la tercera sección se estudiarán los modos resonantes de Fabry-Pérot y Whispering Gallery en diferentes micro-estructuras.

7.2. Comparación entre la catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia

Las medidas de μ -PL presentadas en este capítulo se han realizado en un microscopio confocal con la línea de 325 nm de un láser de He-Cd. Por tanto, se está empleado una longitud de onda muy cercana al borde de banda del ZnS (329 nm), con lo que sólo se van a obtener emisiones con energías inferiores a dicha banda, es decir, relacionadas con los niveles de defectos. Todos los espectros mostrados a partir de ahora se representarán en longitudes de onda en vez de en energías, como se ha hecho hasta ahora, debido a que el formalismo matemático de las resonancias ópticas se suele expresar en función de la longitud de onda.

7.2.1. ZnS:Al

En la figura 7.2a se muestra el espectro típico de PL de las estructuras de ZnS:Al. A diferencia de la CL, la PL no varía significativamente de un tipo de estructura a otra. La emisión de PL consiste en una banda ancha centrada en torno a 590 nm. Como ya se ha mencionado, con la longitud de onda que se

está empleando no es posible observar la emisión asociada al borde de banda, claramente visible en la CL. Comparando ambos espectros, se puede ver que la banda obtenida en PL puede contener las mismas componentes observadas en CL, es decir, una centrada en 520 nm (2.4 eV), asociada a estados de vacantes [131-133], y otra en torno a 650 nm (1.9 eV), relacionada con diferentes estados de impurezas nativas [12, 134, 135]. La deconvolución de la curva presentada en la figura 7.2b muestra un buen ajuste a dichas componentes, así como la presencia de una tercera banda en 455 nm (2.7 eV) asociada al Al [12, 128, 139, 140].

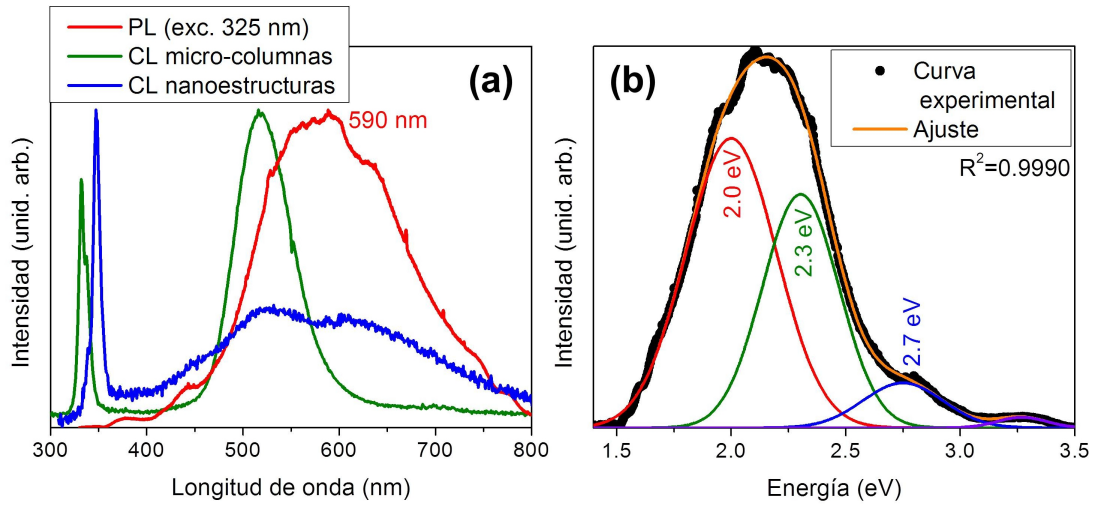


Figura 7.2: (a) Espectro de PL típico a 300K de las estructuras de ZnS:Al, obtenido con una longitud de onda de excitación de 325nm. Se representan también los espectros de CL para su comparación. (b) Deconvolución a gaussianas de la emisión de PL.

7.2.2. ZnS:Ga

En el capítulo 5 dedicado a las estructuras de ZnS dopado con Ga, se diferenciaba entre la emisión de CL de las pirámides y diamantes y la emisión de cintas, placas, hilos de sección triangular y lápices. En el caso de la PL también se han observado diferencias entre ambos tipos de estructuras. El espectro típico de PL, obtenido con una longitud de onda de excitación de 325 nm, para las pirámides y los diamantes se presenta en la figura 7.3a. Al compararlo con el espectro de

7.2 Comparación entre la catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia

CL representado en la misma gráfica se observa que en la PL las emisiones en la región naranja-roja pasan a ser dominantes, mientras que la intensidad relativa de la emisión en la región verde es menor, lo que permite resolver la banda violeta en 3.0 eV, asociada al dopado con Ga [157, 158], incluso a temperatura ambiente. A pesar de la diferencia significativa en la forma de los espectros de CL y PL, la deconvolución a gaussianas (figura 7.3b) indica que ambos pueden contener las mismas componentes, aunque con diferente intensidad relativa entre ambas, siendo las componentes violeta (3.0 eV) y verde (2.5 eV) más eficientes cuando se inyectan electrones en el material.

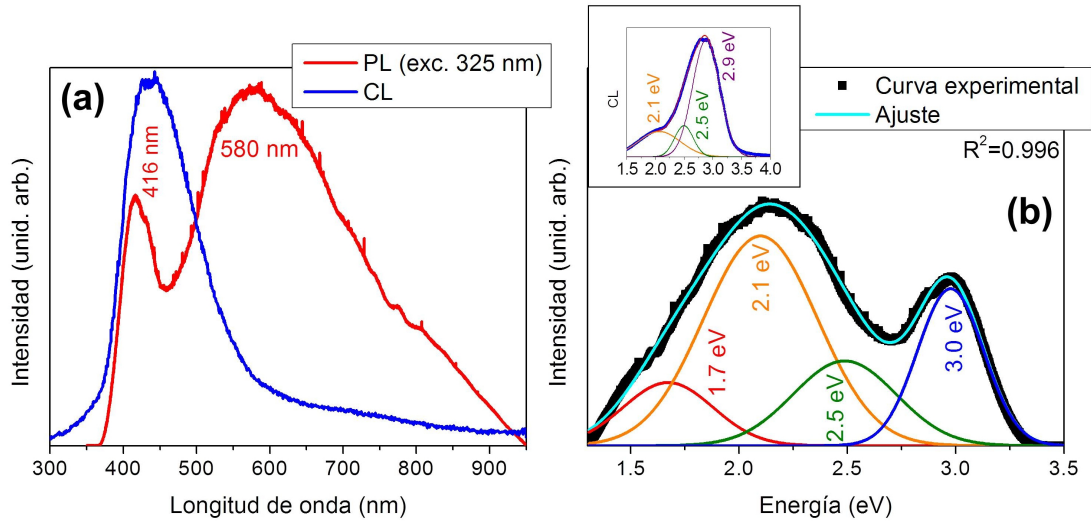


Figura 7.3: (a) Espectro de PL típico a 300K de las pirámides y los diamantes de ZnS:Ga, obtenido con una longitud de onda de excitación de 325nm. Se representa también el espectro de CL para su comparación. (b) Deconvolución a gaussianas de la emisión de PL de pirámides y diamantes. En el recuadro se recuerda la deconvolución que se hizo de la CL en el capítulo 5.

El incremento de la intensidad relativa de las componentes naranja-roja en la emisión de PL también se observa en los espectros de cintas, placas, hilos y lápices (figura 7.4a, presentándose en el recuadro un espectro de CL típico de estas estructuras para su comparación), especialmente en los lápices, al igual que se vio en el capítulo 5. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en pirámides y diamantes, la emisión verde sigue siendo dominante en PL. La deconvolución

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

en gaussianas (figura 7.4b) indica la presencia de las componentes anteriormente descritas. Ya que la banda naranja se asoció en CL a tensiones producidas durante el crecimiento de las estructuras, los resultados de PL sugieren que en placas, hilos y lápices se acumulan menos tensiones que en pirámides y diamantes.

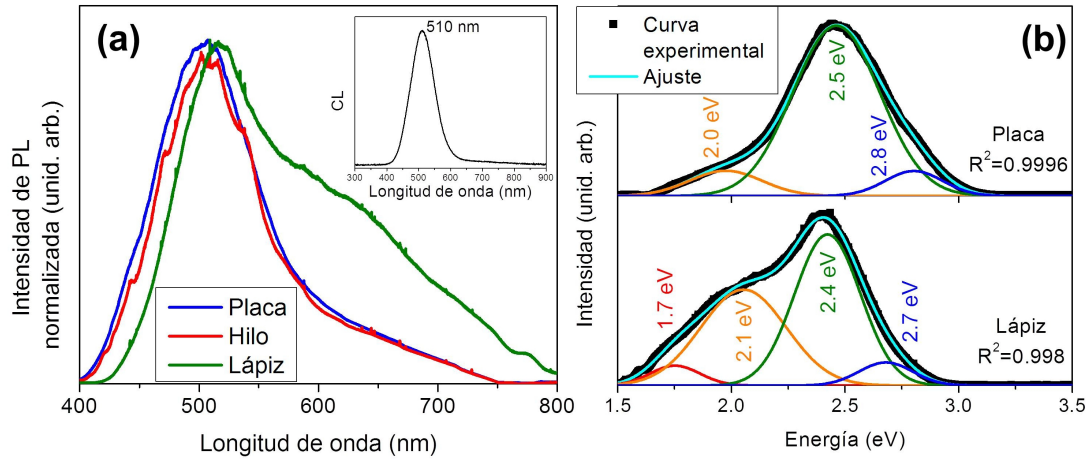


Figura 7.4: (a) Espectros de PL típicos a 300K de las placas, hilos de sección triangular y lápices de ZnS:Ga, obtenidos con una longitud de onda de excitación de 325nm. En el recuadro se presenta un espectro de CL tipo para poder realizar la comparación. (b) Deconvolución a gaussianas de la emisión de PL de placas y lápices.

7.2.3. ZnS:In

En el caso de las estructuras de ZnS dopado con In, no se observa una gran diferencia entre los espectros de PL, obtenidos con una longitud de excitación de 325 nm, y los de CL descritos en el capítulo 6, como se puede ver en la figura 7.5. De nuevo la emisión se encuentra principalmente en la región naranja-roja del espectro, estando la banda centrada en torno a 610 nm, es decir, ligeramente desplazada hacia menores longitudes de onda con respecto al máximo de la CL. Este desplazamiento se puede deber a cambios en la intensidad relativa de las componentes que forman la banda al cambiar el método de excitación. La deconvolución de la curva de PL (figura 7.5b) muestra componentes similares a las que se describieron en CL, es decir, en 1.7, 2.0 y 2.3 eV, asociadas a diferentes

defectos relacionados con el In (las dos primeras) [166-168] y con defectos nativos del ZnS (la tercera) [131-133].

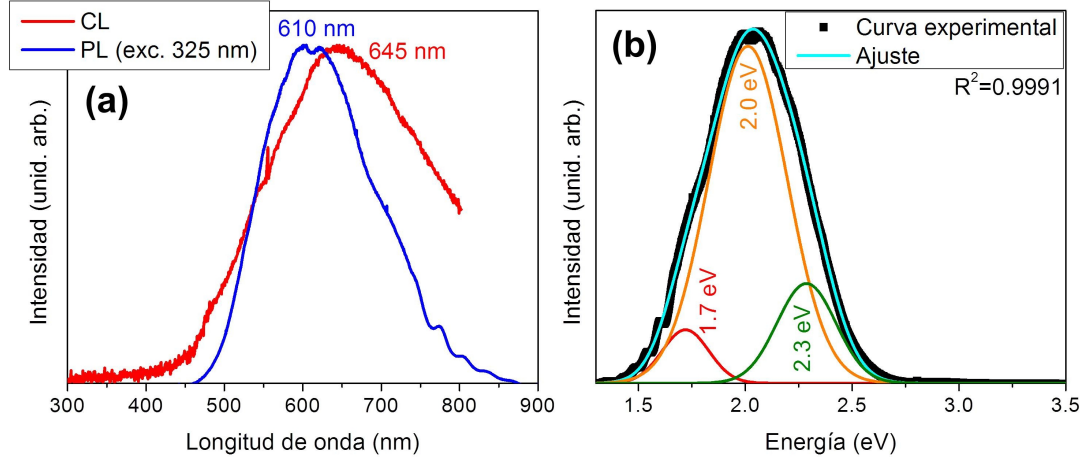


Figura 7.5: (a) Espectro de PL típico a 300K de estructuras de ZnS:In, obtenidos con una longitud de onda de excitación de 325nm, junto con el correspondiente espectro de CL. (b) Deconvolución a gaussianas de la emisión de PL.

A la vista de los resultados podemos deducir que en la PL de los tres sistemas hay un mayor impacto de las emisiones en la zona naranja-roja. Por otra parte, entre las diferentes estructuras estudiadas, las que presentan características más interesantes como guías de luz o como cavidades resonantes son las estructuras tipo lápiz e hilo de sección triangular de ZnS:Ga y todas las estructuras de ZnS:In.

7.3. Guiado de luz en micro-estructuras

Las propiedades de guiado de luz en las estructuras de ZnS se pueden estudiar empleando una fuente de luz externa, generalmente un láser, o bien se puede usar la propia luz del material generada en el fenómeno de fotoluminiscencia. En el primer caso se coloca el láser paralelo a la estructura, iluminando uno de los extremos de la misma, mientras que en el segundo caso se excita la PL del propio material con el láser de 325 nm del microscopio confocal. Para las estructuras de ZnS puro y las de ZnS:Al sólo se ha conseguido el guiado al usar una fuente externa, mientras que en las de ZnS:Ga y ZnS:In se ha llevado a cabo de las dos

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

formas. En esta sección se estudiará el guiado en las estructuras de ZnS y el efecto de los defectos extensos (faltas de apilamiento, maclas) en dicho proceso.

El punto de partida del estudio del fenómeno de guiado son las estructuras de ZnS puro. En la figura 7.6 se muestra una micro-barra de ZnS puro. Junto a la imagen de microscopía óptica de la barra, aparecen las imágenes del guiado de luz con láseres de diferentes longitudes de onda (verde de 532 nm y rojo de 650 nm). En estas imágenes se puede ver como, a pesar de algunas pérdidas a lo largo de la estructura, se produce un guiado efectivo de la luz desde un extremo al otro, marcados en las imágenes con un sol (punto de entrada) y una flecha (punto de salida).

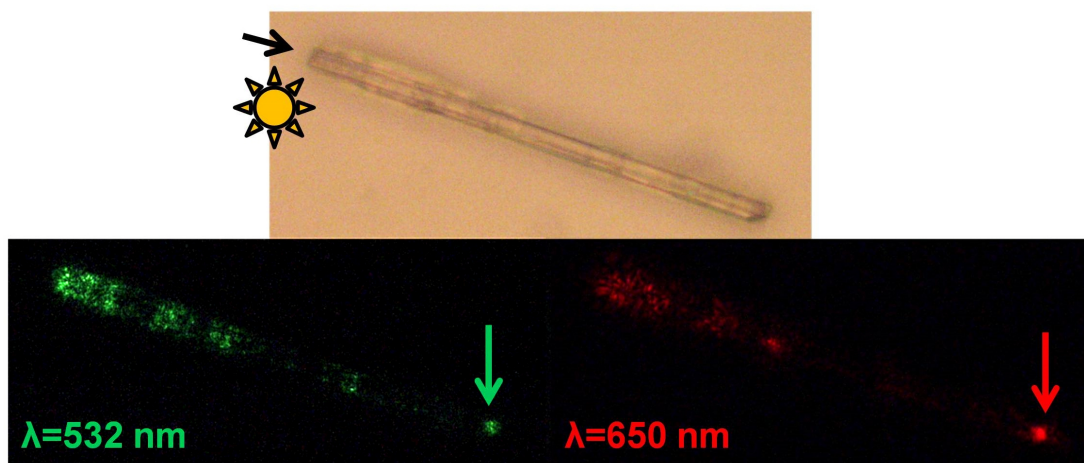


Figura 7.6: Imagen de microscopio óptico (objetivo de 50x) de una barra de ZnS puro, junto con las imágenes de guiado de luz con diferentes longitudes de onda: verde 532 nm y rojo 650 nm. Con el diagrama del sol se indica el punto de entrada de la luz, mientras que las flechas indican el punto de salida.

Una vez comprobada la posibilidad de usar las estructuras de ZnS como guías de luz, se pueden ver algunas características interesantes del guiado en las estructuras dopadas. En la figura 7.7 se muestra el guiado en una espada de ZnS:In terminada en un nanohilo. Se puede ver que no solo se produce guiado dentro de la espada, sino que la luz también se propaga a lo largo del nanohilo. Este tipo de estructuras podrían ser útiles para recoger la luz con un ángulo más amplio (en la espada) y luego guiarla hacia un punto concreto (el extremo del nanohilo).

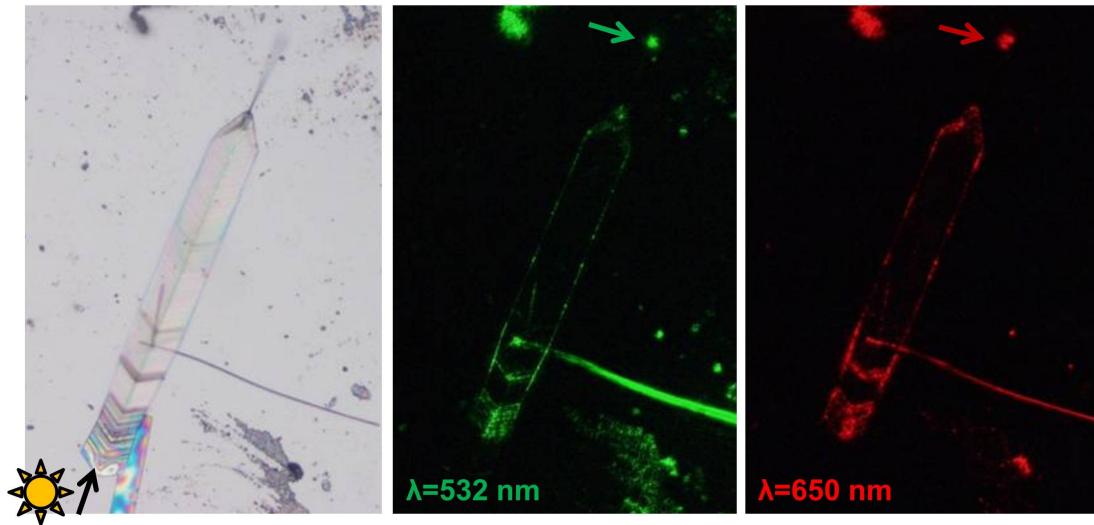


Figura 7.7: Imagen de microscopio óptico (objetivo de 20x) de una espada terminada en nanohilo de ZnS:In, junto con las correspondientes imágenes de guiado de luz para 532 nm (verde) y para 650 nm (rojo). Con el diagrama del sol se indica el punto de entrada de la luz, mientras que las flechas indican el punto de salida.

Por otro lado, en la figura 7.8 se presenta una micro-barra de ZnS:Al, donde se ve que la luz es guiada de un extremo a otro de la estructura. Como se ha visto a lo largo de los capítulos anteriores, uno de los defectos planares con más incidencia en el ZnS son las faltas de apilamiento. Este tipo de defectos podrían afectar negativamente al guiado, ya que suelen aparecer perpendiculares a la dirección de crecimiento de muchas estructuras alargadas (véase como ejemplo las columnas de ZnS:Al en el capítulo 4). Sin embargo, no parece que estos defectos impidan el guiado de la luz dentro de la estructura, aunque se observan algunas pérdidas en esas zonas. En la figura 7.8 se puede ver que aparece un anillo perpendicular al eje de la estructura (marcado con una flecha azul, que recuerda a los anillos que aparecían en las imágenes de CL), que puede estar asociado a pérdidas en la zona de una falta de apilamiento. De la misma forma, la macla central de la espada (que se describió en las medidas de TEM del capítulo 6) no parece influir negativamente en las propiedades de guiado, como se observa en la figura 7.7.

Como se mencionó al principio de este capítulo, las estructuras de ZnS dopado con Ga y con In no sólo son capaces de guiar la luz producida por una fuente

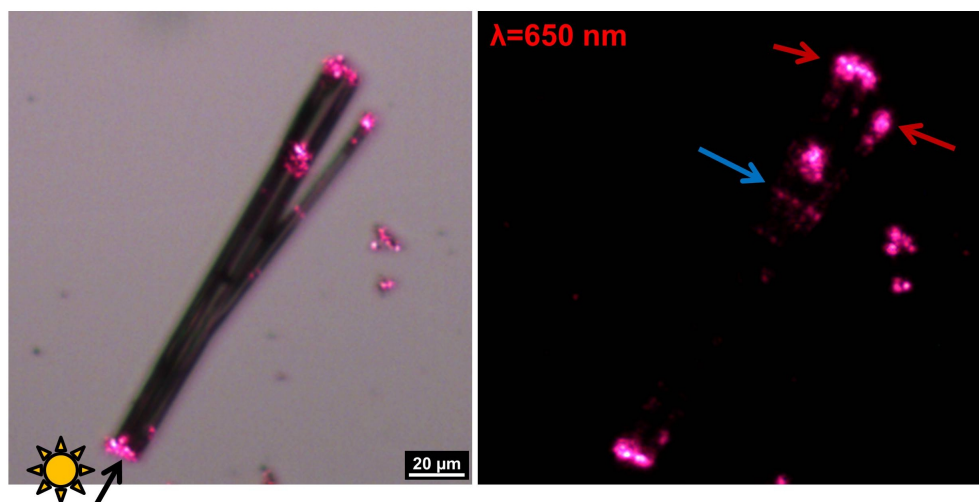


Figura 7.8: Imagen de microscopio óptico (objetivo de 10x) de una micro-barra de ZnS:Al, junto a la imagen de guiado obtenida con el láser rojo (650 nm). Con el diagrama del sol se indica el punto de entrada de la luz, mientras que las flechas rojas indican el punto de salida. La flecha azul marca el anillo, perpendicular al eje largo de la estructura, por donde se escapa la luz.

externa, sino que también guían su propia emisión luminiscente. De las estructuras de ZnS:Ga, se ha observado guiado en las pirámides, en los hilos de sección triangular y en los lápices. Ejemplos de este guiado se pueden ver en la figura 7.9, en donde el punto de generación de la PL es el marcado por la incidencia del láser, que aparece de color amarillo. En estos casos también se observa que hay zonas en las que se producen pérdidas de luz. En el caso de las pirámides (figura 7.9a) la zona de las pérdidas se asemeja al contraste de CL descrito en el capítulo 5, y que se asocia a defectos extensos generados por tensiones en el crecimiento. En cuanto a las pérdidas en los hilos, las imágenes de SEM realizadas sobre dichos puntos (figura 7.9c) muestran la presencia de imperfecciones en la superficie del hilo por donde la luz puede escapar. A pesar de la presencia de dichos defectos, el guiado de luz a través de estas estructuras sigue siendo bastante eficiente, como se puede ver en las imágenes.

En cuanto a las estructuras de ZnS:In, se ha visto guiado en las cintas (figura 7.10a,b,c), en las espadas (figura 7.10d) y en las placas (figura 7.10e). Es interesante observar como en cintas y en espadas el guiado se produce tanto en

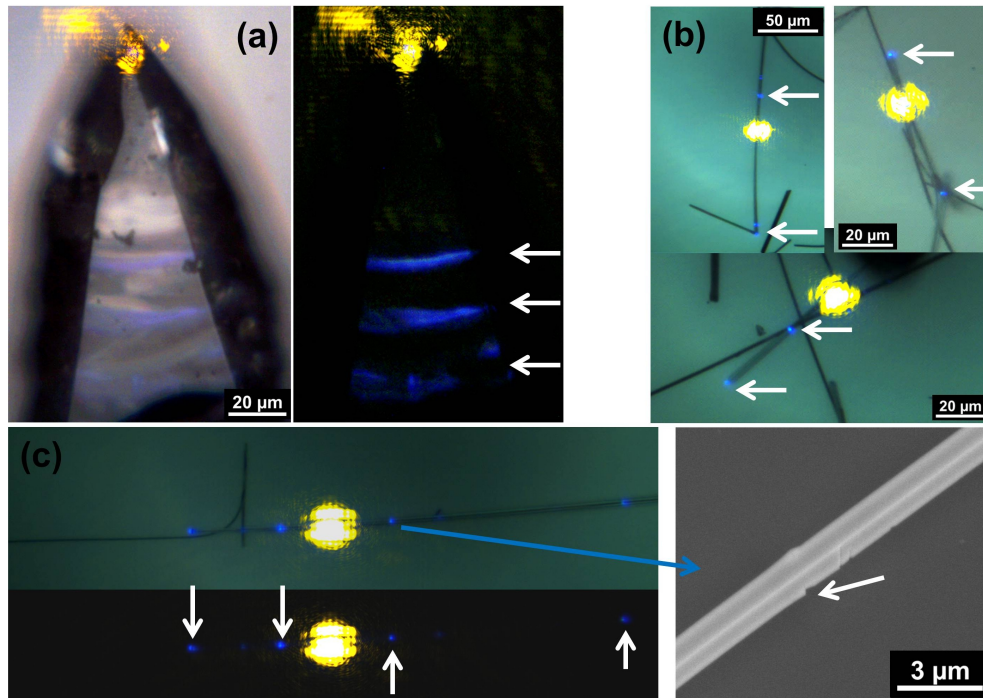


Figura 7.9: (a) Imagen de microscopio óptico (objetivo 40x) de una pirámide de ZnS:Ga. Se observa el guiado de la PL desde la punta, donde se genera con el láser de 325 nm (punto amarillo) del microscopio confocal, hacia la base. (b) Imágenes de microscopio óptico (objetivo 40x) de hilos de ZnS:Ga, donde se observa el guiado de la luz desde el punto de generación (el láser de 325 nm se ve como un punto amarillo) hacia los extremos de las estructuras, marcados con flechas blancas. (c) Imagen de microscopio óptico de un hilo de ZnS:Ga en el que hay varios puntos por donde escapa la luz guiada. La imagen de SEM muestra uno de dichos puntos, en donde se observa que la superficie del hilo no es uniforme.

la dirección longitudinal de la estructura (figura 7.10a,b,d) como en la dirección transversal (figura 7.10c,d), sin que en la mayor parte de los casos afecten negativamente los defectos tipo macla y falta de apilamiento (observados en TEM) al guiado de la luz. En cuanto a las placas, se observa claramente que la luz se transmite desde el punto de generación (el láser que excita la PL se ve como un punto amarillo) hacia todos los laterales de la placa (figura 7.10e). Este guiado en todas las direcciones es el que va a permitir estudiar diversos modos de resonancias ópticas en las estructuras de ZnS:In.

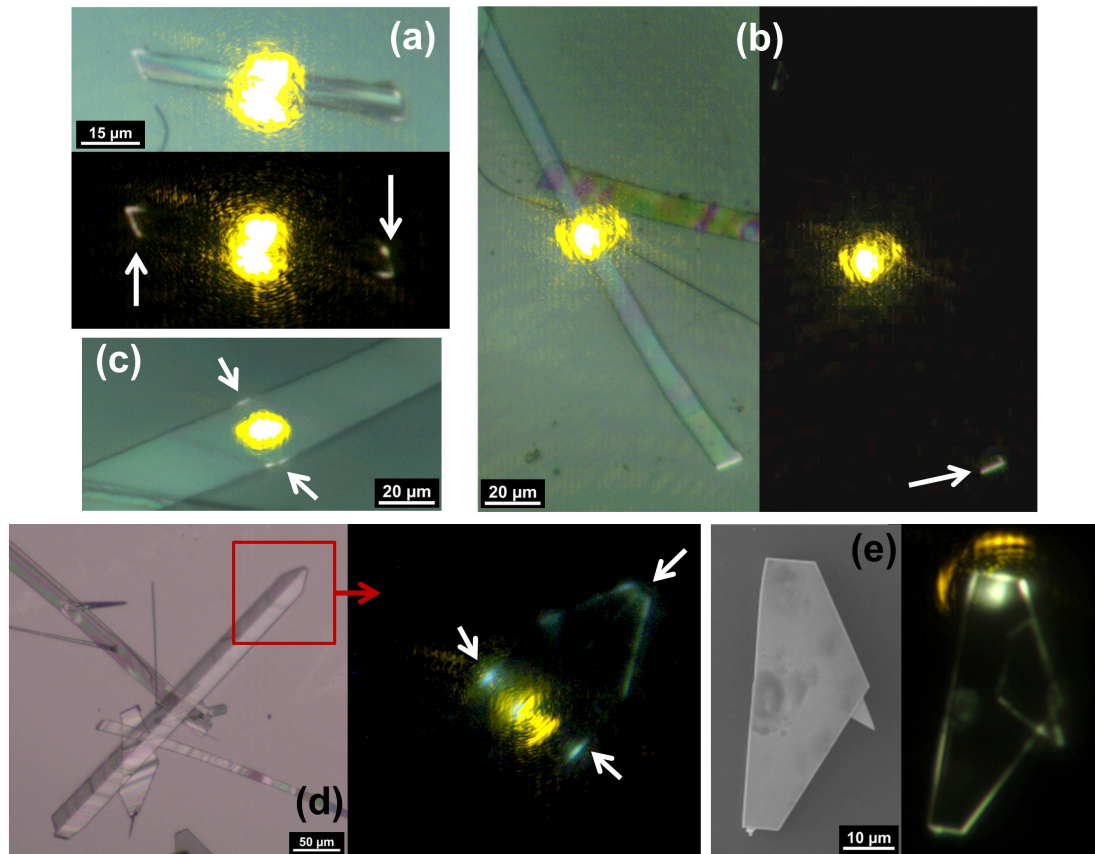


Figura 7.10: (a)-(c) Imagen de microscopio óptico (objetivo 40x) del guiado de la PL en diversas cintas de ZnS:In. (d) Imagen de microscopio óptico (objetivos de 10x y 40x) del guiado de la PL en una espada de ZnS:In. Las flechas blancas marcan los puntos hacia donde la luz es guiada. (e) Imagen de SEM junto a su correspondiente imagen de microscopio óptico (objetivo 40x) del guiado en una placa de ZnS:In.

7.4. Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot

En este apartado se van a estudiar las resonancias ópticas tipo Fabry-Pérot que se producen en cintas y espadas de ZnS:In. En primer lugar se introducirá el formalismo matemático utilizado para el análisis de estas resonancias, para posteriormente poder analizar los resultados experimentales que se han obtenido.

7.4.1. Desarrollo matemático

Un interferómetro de Fabry-Pérot consiste en dos espejos plano-paralelos colocados uno frente al otro, de forma que la luz que entra en el espacio entre ambos queda confinada dentro de él debido a sucesivas reflexiones entre los espejos. En el caso de las micro-estructuras, son dos caras paralelas de la estructura las que actúan como espejos, de manera que se puede considerar la luz confinada en el interior de una lámina de índice de refracción n (figura 7.11). Si se considera la luz confinada como ondas planas, la diferencia de fase, δ que existe entre las diferentes ondas que interfieren viene dada por la expresión [189]:

$$\delta = n \cdot (2 \cdot h \cdot \cos\theta) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \quad (7.2)$$

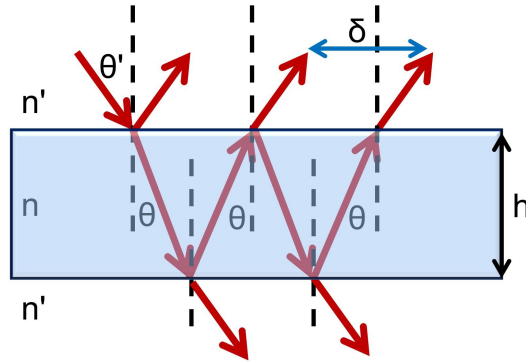


Figura 7.11: Reflexión en el interior de una lámina, de índice n , con dos caras plano-paralelas.

En esta ecuación, λ es la longitud de onda, n es el índice de refracción en el interior de la estructura, h es la distancia entre las dos caras (que corresponde a la dimensión de la estructura en dicha dirección) y θ es el ángulo de incidencia

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

en la cara interior, medido con respecto a la normal a dicha cara. Los máximos de interferencia se producen entonces cuando se verifica que:

$$\delta = 2\pi \cdot N \quad (7.3)$$

Donde N es el orden de interferencia. Considerando que el ángulo de incidencia θ es aproximadamente de 0° , los máximos de interferencia se producirán en las longitudes de onda para las que se cumpla la expresión:

$$\lambda = \frac{2 \cdot h \cdot n}{N} \quad (7.4)$$

La luz que se va a emplear para estudiar las resonancias ópticas es la propia fotoluminiscencia del material, excitada con un láser de 325 nm. Los máximos de interferencia aparecerán superpuestos sobre la emisión de PL, es decir, el espectro de PL aparecerá modulado por las resonancias. También resulta útil estudiar la separación entre los máximos de interferencia que viene dada por la expresión:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2 \cdot h(n - \lambda(\frac{dn}{d\lambda}))} \quad (7.5)$$

El índice de refracción es una magnitud que depende de la longitud de onda, lo que implica que a la hora de aplicar las fórmulas presentadas anteriormente hay que tener en cuenta la relación de dispersión para n. Una fórmula empírica bastante exacta de dicha relación viene dada por la relación de Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (7.6)$$

Siendo A y B dos constantes características del material con el que se está trabajando. Para algunos materiales se han desarrollado algunas expresiones matemáticas más complicadas para el cálculo del índice de refracción. Para el ZnS puro se ha encontrado la siguiente fórmula [190], con λ expresada en μm :

$$n_2 = 8,34096 + \frac{0,14540}{\lambda^2 - 0,23979^2} + \frac{3,23924}{\frac{\lambda^2}{36,525^2} - 1} \quad (7.7)$$

Además del índice de refracción, de los máximos en la modulación de la μ -PL se puede obtener el factor de calidad, Q, y la fineza, F, de la cavidad resonante. El

7.4 Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot

primero se define como la relación entre la energía que se almacena en la cavidad y la energía que se disipa en cada camino óptico recorrido. La fineza por su parte se relaciona con la reflectividad de las paredes de la cavidad, siendo mayor cuanto menores sean las pérdidas de energía que se producen en los bordes (sin tener en cuenta pérdidas por absorción o dispersión en el interior de la cavidad). Por tanto, la calidad de la cavidad resonante será mejor cuanto mayores sean Q y F , aunque se suele hacer mayor hincapié en el factor Q . Las fórmulas empleadas para estimar estas magnitudes son [52]:

$$Q = \frac{\lambda_{max}}{\Gamma} \quad (7.8)$$

$$F = \frac{\Delta\lambda}{\Gamma} \quad (7.9)$$

Siendo Γ la anchura de la resonancia a media anchura (FWHM).

En general, cuando los máximos de interferencia no se encuentran muy separados entre sí en longitudes de onda, se realiza una aproximación de la distancia entre máximos que no tiene en cuenta la variación del índice de refracción con la longitud de onda (ecuación 7.10). Esta ecuación se empleará sólo para estimar en un primer paso el camino óptico que se tiene que recorrer para producir las resonancias observadas.

$$\Delta\lambda \approx \frac{\lambda^2}{2 \cdot h \cdot n} \quad (7.10)$$

7.4.2. Resultados

Cintas de ZnS:In

Ya se ha descrito en el apartado anterior que las cintas de ZnS:In son capaces de guiar la luz tanto en la dirección longitudinal como en la transversal. Por otra parte, si las caras entre las que se produce el guiado son paralelas entre sí y tienen suficiente reflectividad, es posible confinar la luz entre dichas dos caras y conseguir resonancias ópticas tipo Fabry-Pérot. La separación entre los máximos de interferencia va a depender del tamaño de la cinta, tal y como indica la ecuación (7.5), siendo menor la separación cuanto mayor sea el tamaño.

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

En primer lugar hay que recordar las dimensiones que presentaban típicamente las cintas de ZnS:In, estando las longitudes en el orden de las centenas de micras, las anchuras en el orden de pocas decenas de micras y los grosores en torno a la micra. Utilizando la ecuación (7.10), se puede comprobar que para una distancia entre cara, h , de $100\text{ }\mu\text{m}$, en la región del máximo de emisión (620 nm , $n(620\text{ nm})=2.35$), la diferencia entre máximos de interferencia sería de $\Delta\lambda \approx 0.8\text{ nm}$. Recordando que la resolución espectral para las medidas de μ -PL es de 1 nm , los modos Fabry-Pérot en la longitud de las cintas no son distinguibles en el sistema experimental empleado. En cambio, para una distancia h de 20 micras o menos, la separación entre máximos sería $\Delta\lambda > 4\text{ nm}$, por lo que en la anchura y en el grosor de las cintas sí va a ser posible observar la modulación de la emisión de PL producida por los modos resonantes.

Un ejemplo de resonancias en anchura de la cinta se presenta en la figura 7.12. En esta figura se muestra una imagen óptica de una cinta de ZnS:In, de más de

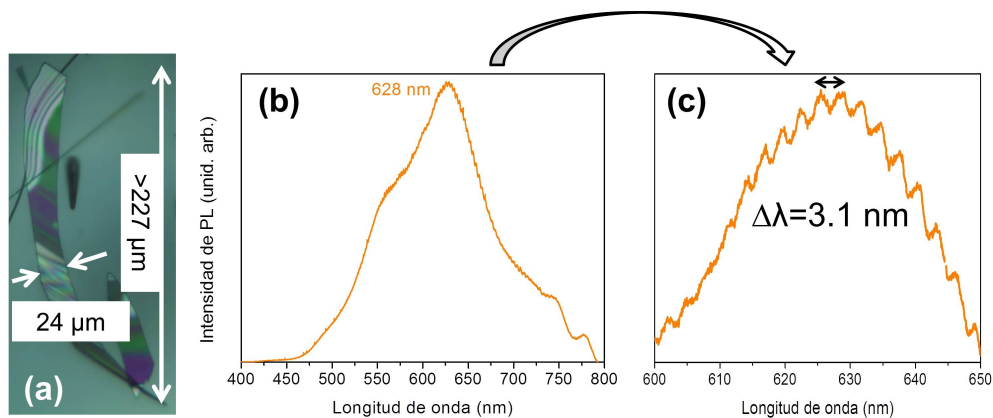


Figura 7.12: (a) Imagen de microscopio óptico (objetivo de 40x) de una cinta de ZnS:In. (b) Espectro de μ -PL medido en la cinta (a). (c) Ampliación del máximo de emisión, en donde es visible la modulación de la PL producida por modos resonantes Fabry-Pérot en la anchura de la cinta.

227 micras de longitud y 24 micras de anchura. El espectro de μ -PL obtenido en la zona cuya anchura está marcada en la imagen es el que aparece en la figura 7.12, con máximo en 628 nm . Una inspección más detallada de este espectro muestra la superposición sobre la curva de una serie de máximos (figura 7.12c), es decir,

7.4 Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot

aparece modulación. La distancia entre máximos medida en torno a los 628 nm ($\Delta\lambda \approx 3.1$ nm), se corresponde bastante bien, según la ecuación (7.10), con una resonancia tipo Fabry-Pérot en la dirección de la anchura de 24 μm .

La ecuación (7.4) permite obtener el orden de interferencia, N , de los máximos observados. Ya que el índice de refracción n que aparece en dicha fórmula también depende de la longitud de onda, se va a realizar un proceso iterativo para determinar los valores de N y n que mejor ajustan a los datos experimentales. Se trabaja de la siguiente manera: en primer lugar, haciendo uso del valor de n calculado a partir de la ecuación (7.7), se estima el valor de N para cada λ . Como N tiene que ser un número entero, se redondea el valor calculado al entero más próximo, y se calcula con ellos el valor de n para cada λ . Con ese valor de n , se puede volver a calcular N , repitiéndose el proceso hasta que el cambio en n esté por debajo de un cierto valor de tolerancia, que se establece en 0.01. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la figura 7.13. Gracias a que el cambio en n no es muy grande, el valor de tolerancia se alcanza a la segunda iteración.

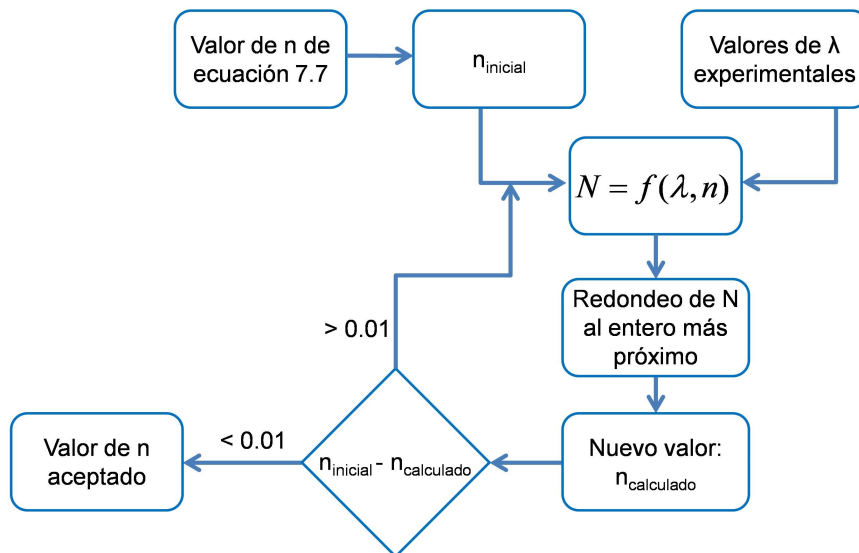


Figura 7.13: Diagrama de flujo del proceso empleado para estimar el índice de refracción a partir de las posiciones de los máximos de interferencia medidos experimentalmente.

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

El orden de interferencia determinado para los máximos de modulación observado en la μ -PL se indica en el espectro de la figura 7.14a. De la posición de estos máximos se puede obtener la relación de dispersión del índice de refracción para ZnS ligeramente dopado con In, como se muestra en la figura 7.14b. También se ha representado la relación de dispersión para el ZnS puro obtenida a partir de la ecuación (7.7). Se puede ver que el índice de refracción del material dopado es superior al del material masivo sin dopar.

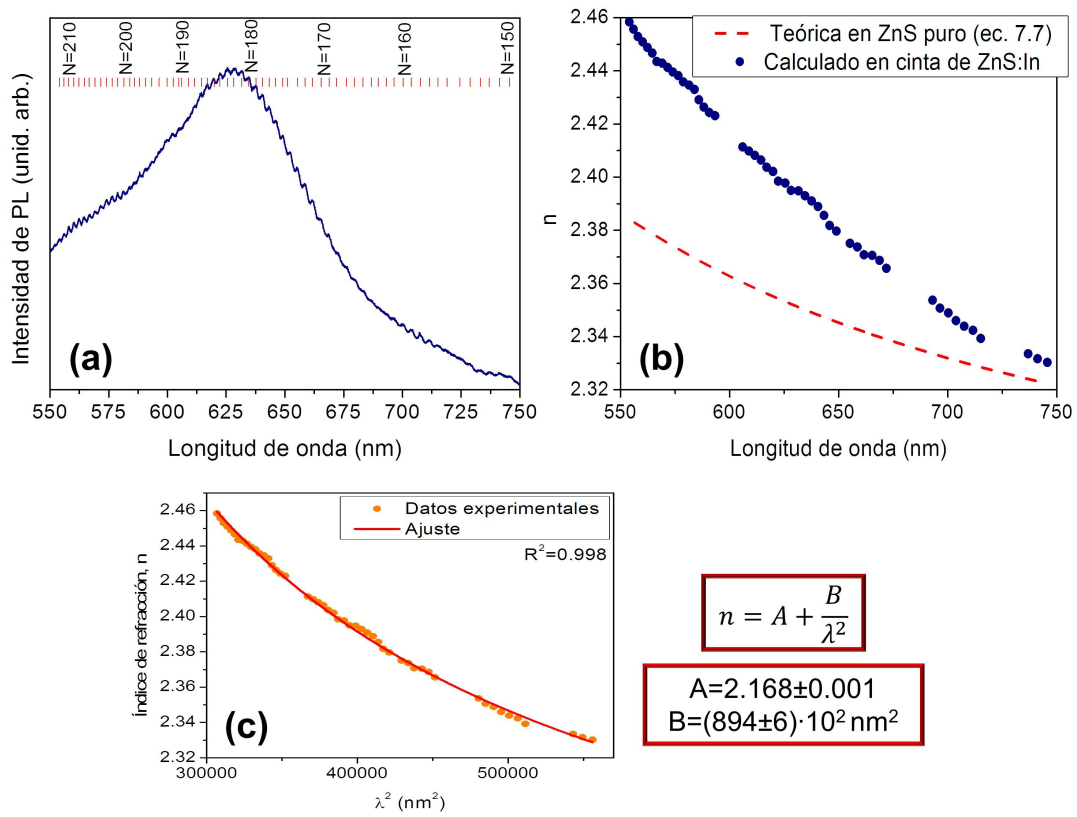


Figura 7.14: (a) Identificación de los diferentes órdenes de interferencia sobre el espectro de μ -PL. (b) Índice de refracción de la cinta de ZnS:In calculado a partir de la posición de los máximos de interferencia. Se presenta también el valor de n teórico para el ZnS puro. (c) Ajuste de los datos experimentales de n a la relación de Cauchy.

A partir de la relación de dispersión para el índice de refracción obtenida de las medidas experimentales, se pueden estimar las constantes A y B de la relación

7.4 Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot

de Cauchy (ecuación (7.6)). El ajuste se presenta en la figura 7.14, junto a los valores de A y B obtenidos ($A = 2.168$; $B = 89400 \text{ nm}^2$).

Teniendo en cuenta las dimensiones de las cintas de ZnS:In, también podría ser factible confinar la luz entre las caras superior e inferior, es decir, en el grosor de la cinta. Esto es precisamente lo que se muestra en la figura 7.15. En la imagen

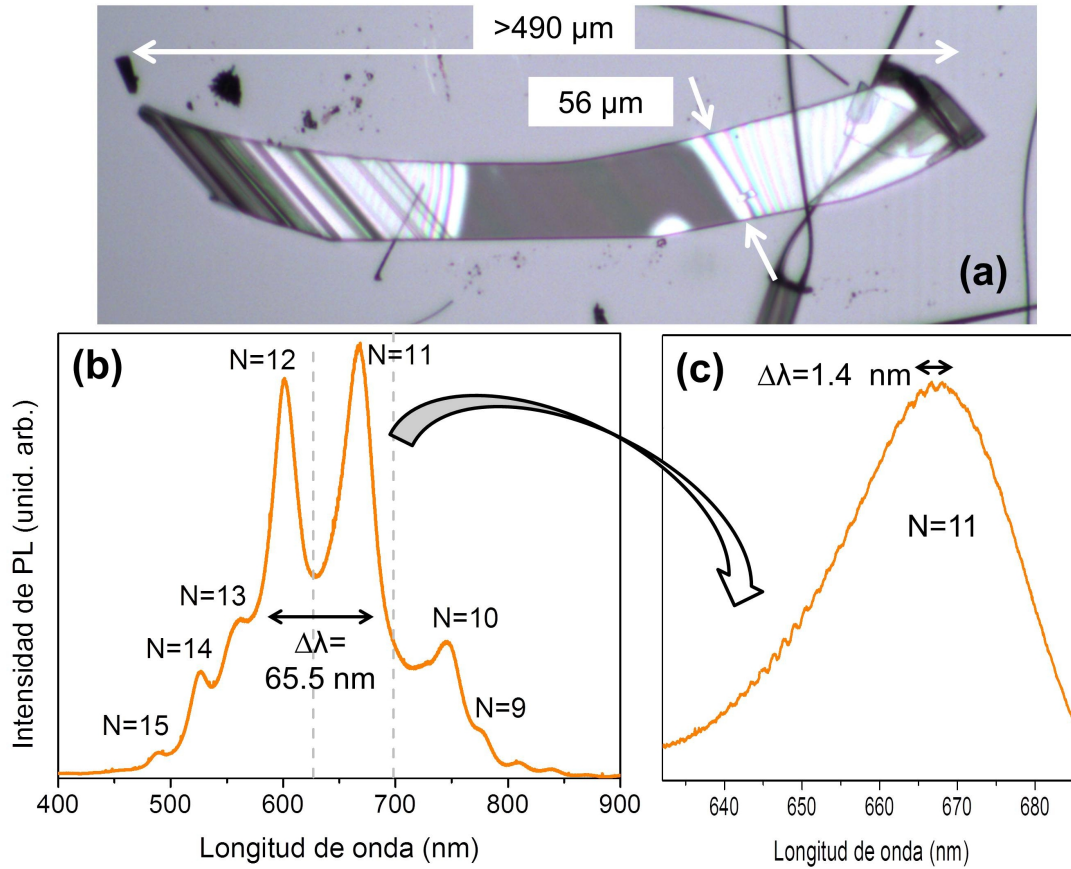


Figura 7.15: (a) Imagen de microscopio óptico (objetivo de 10x) de una cinta de ZnS:In. (b) Espectro de μ -PL en el que se observan los modos resonantes Fabry-Pérot en el grosor de la cinta (a). (c) Ampliación del máximo de emisión N=11 donde son visibles los resonantes Fabry-Pérot en la anchura de la cinta (a).

de microscopía óptica (figura 7.15a) se indican las dimensiones de la cinta, con una longitud de más de 490 μm y una anchura de 56 μm y un grosor de 1.5 μm. En el espectro de PL se observan dos modulaciones: la primera, con una separación entre máximos mayor (de decenas de nm), se ve en la figura 7.15a,

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

mientras que la segunda, con separación entre máximos menor (del orden del nm), se observa mejor al aumentar una zona concreta del espectro (figura 7.15c). Según la ecuación (7.10), la primera modulación, con $\Delta\lambda \approx 65.5$ nm, corresponde a modos resonantes Fabry-Pérot en el grosor de la cinta, mientras que la segunda modulación, con $\Delta\lambda \approx 1.4$ nm, proviene del Fabry-Pérot en anchura, que ya se ha descrito. Usando los valores calculados para la constante de Cauchy en figura 7.14c, se calculan los órdenes de interferencia de los modos resonantes en grosor, los cuales se indican en el espectro de la figura 7.15b.

Se han estimado los valores del factor de calidad, Q , y la fineza, F , de la cavidad resonante en la dirección del grosor de la cinta, ya que los picos de la modulación aparecen bien definidos. Se obtiene valores de $Q=27$ y $F=2.7$ para el pico más intenso en 668 nm (figura 7.15). Estos valores están por debajo de lo observado por Zapien y col.[31] y por Ding y col. [32] en ZnS puro, o de lo calculado en otros materiales como el ZnO [191, 192]. Los valores bajos de Q y F indican que se producen muchas pérdidas en las paredes de la cavidad, con lo que una mejora en la reflectividad de dichas paredes (por ejemplo, metalizando las superficies) podría incrementar la calidad de la cavidad resonante. A partir de las ecuaciones de Fresnel, la reflectividad en la interfase entre dos medios con diferente índice de refracción viene dada por la expresión [189]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (7.11)$$

Considerando que $n(\text{ZnS:In}, 668 \text{ nm})=2.37$ y $n(\text{aire})=1$, la reflectividad en la interfase ZnS-aire es del 17 %, confirmando que gran parte de la energía se pierde en las reflexiones en las paredes de la cavidad. Como se verá más adelante, resultará más eficiente el confinamiento a partir de reflexiones totales internas (modos "whispering gallery").

La reflectividad de las dos caras entre las que se producen las resonancias Fabry-Pérot se puede relacionar con el factor Q por medio de la siguiente expresión [192]:

$$Q = \frac{2 \cdot n \cdot h \cdot \pi}{\lambda(1 - \sqrt{R_1 \cdot R_2})} \quad (7.12)$$

7.4 Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot

De la que se deduce (teniendo en cuenta que $h = 1.5 \mu\text{m}$, $\lambda = 668 \text{ nm}$, $n(668 \text{ nm})=2.37$ y $R_1=R_2=0.17$) un valor para Q de 40, próximo al calculado a partir de los picos de la PL, confirmando que se tratan de modos Fabry-Pérot en el grosor de la cinta.

En las cintas de ZnS:In se ha observado un cambio en los modos resonantes en la dirección del grosor cuando se mide el espectro de PL en el centro o en el lateral en la dirección de la anchura de la cinta, como se puede ver en los espectros de la figura 7.16. En el lateral, la separación entre máximos es de aproximadamente la mitad que en el centro, lo que sugiere un cambio de grosor en la cinta. Según la ecuación (7.10), en el extremo la cinta presenta un grosor de $2.0 \mu\text{m}$, mientras que en el centro sería de aproximadamente de $1.2 \mu\text{m}$. Por tanto, la medida de las resonancias ópticas tipo Fabry-Pérot puede ser un método útil para determinar el grosor de micro- y nanocintas.

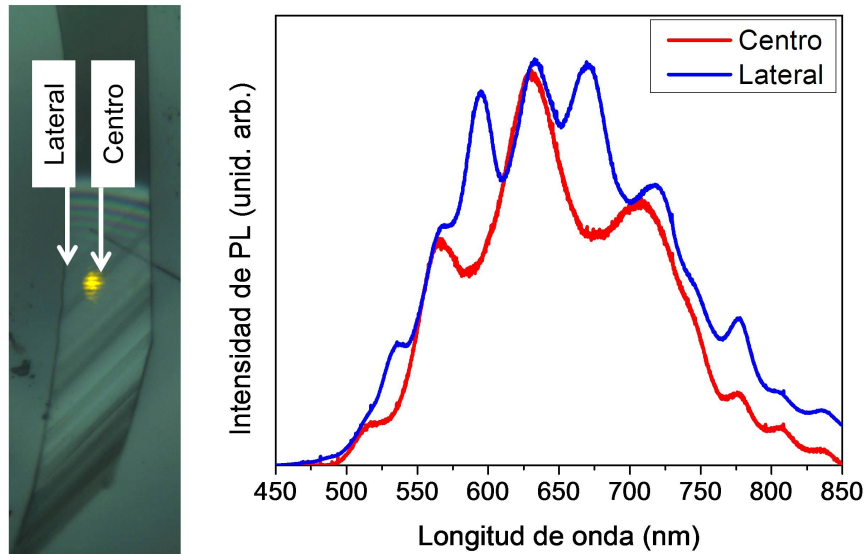


Figura 7.16: Espectros de μ -PL medidos en el centro y en el lateral (marcados en la imagen óptica) de una cinta de ZnS:In.

Por último, se ha estudiado la posible propagación de los modos resonantes a lo largo de la cinta. En la figura 7.17 se muestran los espectros tomados en el centro (punto 1) y en el lateral (punto 2) de la cinta, junto con el espectro medido en el punto 2 cuando se excita la PL en el punto 1. Se observa que este

tercer espectro es diferente a los otros dos, pero que puede ser una combinación de los dos primeros. Esto indica que la PL modulada generada en el centro se transmite hacia los laterales, pero se le van sumando las modulaciones generadas en los diferentes grosores de la cinta. Este efecto se puede observar aquí porque los máximos de interferencia están muy separados entre sí, y la distancia que recorre la luz no es muy grande.

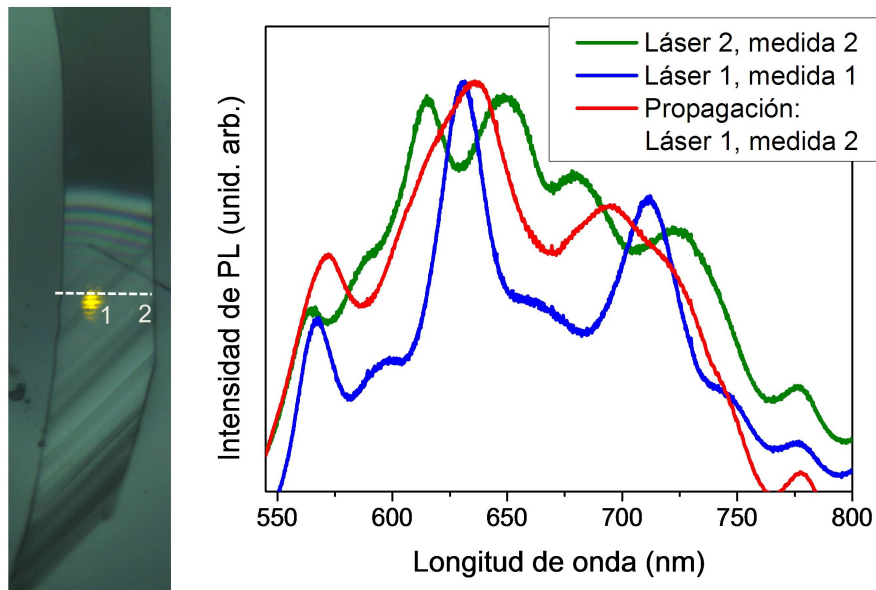


Figura 7.17: Comparación de los espectros de μ -PL medidos en el centro (1) y en el lateral (2) de una cinta de ZnS:In con el espectro que se obtiene al excitar la PL en 1 y recoger la luz en 2.

Espadas de ZnS:In

Las espadas de ZnS:In se pueden describir, recordando el estudio que se realizó en el capítulo 6, como formadas por dos cintas separadas por una macla. Resulta pues interesante el estudio de la influencia de este defecto central en las resonancias ópticas tipo Fabry-Pérot en la anchura. En este sentido, se han encontrado dos comportamientos distintos, presentados en la figura 7.18, según la macla afecte o no a los modos resonantes.

En la mayoría de las espadas estudiadas la macla no tiene ningún efecto en los modos resonantes, como es el caso de la la espada de la figura 7.18a. En este caso,

7.4 Resonancias ópticas: modos Fabry-Pérot

la separación entre los máximos de modulación ($\Delta\lambda \approx 2.3$ nm) se corresponde, según la ecuación (7.10), con el camino óptico recorrido a lo largo de la anchura de la espada, sin que aparentemente el defecto central produzca ningún efecto.

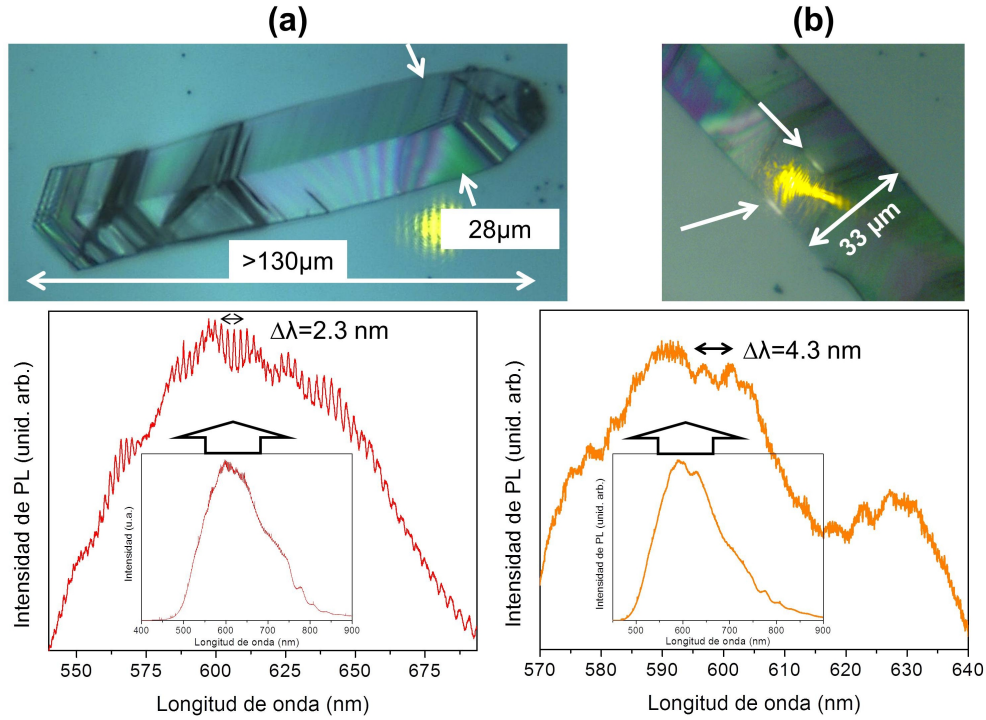


Figura 7.18: (a) Imagen de microscopio óptico (objetivo de 40x) de una espada de ZnS:In, junto con su correspondiente espectro de μ -PL, en el que se observan modos resonantes tipo Fabry-Pérot en la anchura de la espada. (a) Imagen de microscopio óptico (objetivo de 40x) de otra espada de ZnS:In junto con su de μ -PL, en el que se observan modos resonantes tipos Fabry-Pérot en la mitad la anchura.

La figura 7.18b muestra una espada en la que el defecto central está afectando a los modos resonantes. La separación entre máximos ($\Delta\lambda \approx 4.3$ nm) se corresponde con la mitad de la anchura de la cinta. En esta cinta es posible ver la luz que escapa por la zona del defecto, marcado en la imagen óptica con una flecha blanca. Es de esperar que la reflectividad sobre el defecto sea menor que sobre caras perfectamente cristalinas, lo que hace que los modos resonantes de la espada de la figura 7.18b se vean más anchos y ruidosos. Este segundo comportamiento

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

es menos común entre las espadas, y puede deberse a que el ángulo formado entre las dos hojas de la espada sea menor que 180° (es decir, que no sea una estructura plana).

Puesto que los modos resonantes Fabry-Pérot de la espada de la figura 7.18a son bastante estrechos y están bien definidos a lo largo de un amplio rango de longitudes de onda, se emplearán los datos de este tipo de espadas para calcular el índice de refracción. El procedimiento utilizado para calcular el valor de n es el mismo que se describió para las cintas, mostrado en la figura 7.13. En la figura 7.19a se han marcado sobre el espectro de PL los órdenes de interferencia calculados, mientras que los valores de n estimados se representan en función de λ en la figura 7.19b. El ajuste de los datos experimentales de n a la relación de Cauchy (ecuación (7.6)), arroja unos valores de para las constantes de $A=2.189$ y $B=73800 \text{ nm}^2$. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para las cintas de ZnS:In, con un valor de n en torno a 2.4 en $\lambda=600 \text{ nm}$.

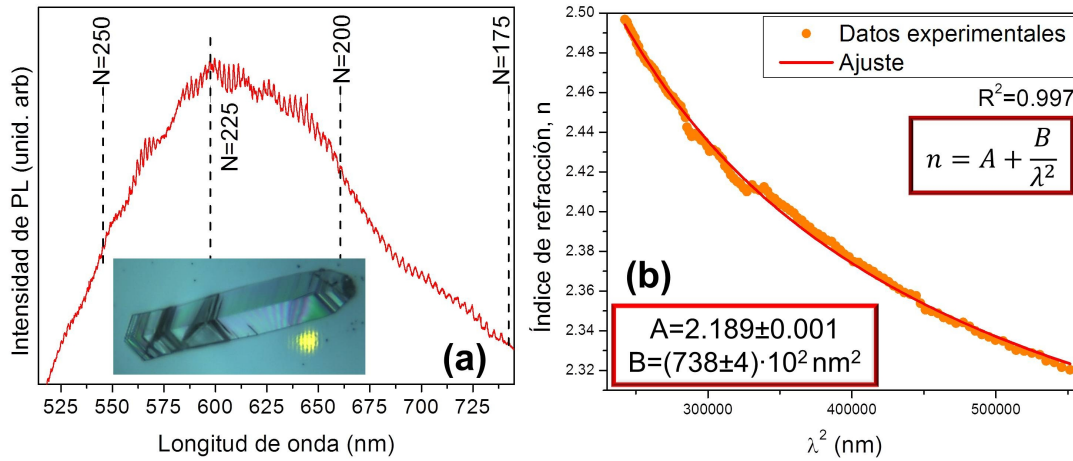


Figura 7.19: (a) Identificación de los diferentes órdenes de interferencia sobre el espectro de μ -PL de la espada de ZnS:In presentada en la imagen óptica. (b) Índice de refracción de la espada de ZnS:In calculado a partir de la posición de los máximos de interferencia, junto con el ajuste de estos valores de n a la relación de Cauchy.

7.5. Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

En este apartado se van a estudiar las resonancias ópticas tipo "Whispering Gallery" (WG) que se producen en los hilos de sección triangular y en los lápices de ZnS:Ga, así como en las placas de ZnS:In. Al igual que se hizo en el apartado de las resonancias de Fabry-Pérot, se introducirá primero el formalismo matemático utilizado para analizar los resultados experimentales.

7.5.1. Desarrollo matemático

Los modos WG se producen cuando la luz recorre el interior de una cavidad óptica, reflejándose en sus paredes, formando un camino cerrado. El confinamiento de la luz en este caso se produce por el fenómeno de reflexión total interna, que se consigue cuando el material por el que viaja la luz presenta un índice de refracción más alto que el del medio circundante y el ángulo de incidencia es el adecuado.

Considerando un modelo de ondas planas, la diferencia de fase entre las ondas de luz que recorren la cavidad resonante viene dada por la expresión [189]:

$$\delta = L_{op} \cdot n \cdot \frac{2\pi}{\lambda} + m\phi \quad (7.13)$$

Es similar a la presentada en el caso de los modos de Fabry-Pérot, salvo por la introducción de un término ϕ adicional asociado al cambio de fase introducido en cada reflexión total interna, siendo m el número de reflexiones que sufre la luz a lo largo del camino óptico. Este cambio de fase es diferente para las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia (que coincide con el plano de la cavidad resonante), y se puede obtener a partir de las fórmulas de Fresnel [189]:

$$\phi_{\parallel} = -2 \cdot \arctan \left(n^2 \cdot \sqrt{\frac{\text{sen}^2\theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \text{sen}^2\theta}} \right) + \pi \quad (7.14)$$

$$\phi_{\perp} = -2 \cdot \arctan \left(\sqrt{\frac{\text{sen}^2\theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \text{sen}^2\theta}} \right) \quad (7.15)$$

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

siendo θ el ángulo de incidencia sobre las paredes de la cavidad. En este punto es conveniente aclarar la notación que se emplea aquí con respecto a la que aparece en otros trabajos. En muchos casos se habla de componentes o modos TE (transversal eléctrico) y TM (transversal magnético). De acuerdo con [189], el modo TE de una onda es aquel que, estando linealmente polarizado, tiene su campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia, mientras que el modo TM tiene su campo magnético perpendicular al plano de incidencia, de forma que cualquier onda con polarización arbitraria se puede descomponer en sus modos TE y TM. En este contexto las notaciones TE= \perp y TM= \parallel serían equivalentes (ver figura 7.20). Sin embargo, en muchos trabajos sobre micro- y nanoestructuras, se utiliza una notación distinta según la cual el modo TE presenta el campo eléctrico perpendicular al eje de crecimiento de la estructura, mientras que el TM tiene el campo eléctrico paralelo a dicho eje [193-195]. Para evitar confusiones, en este trabajo siempre se va a hablar de modos paralelos y perpendiculares al plano de incidencia.

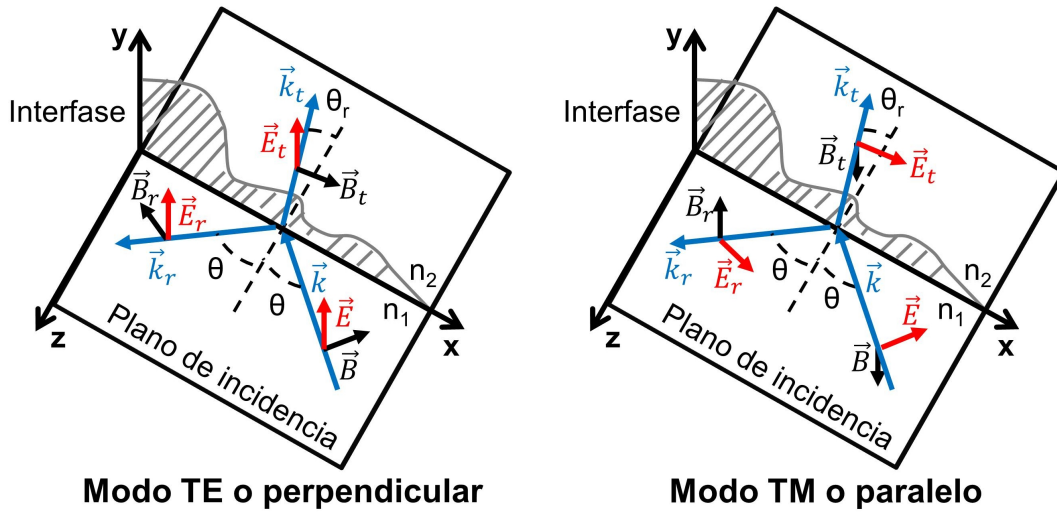


Figura 7.20: Orientación de los campos eléctrico y magnético en los modos TE y TM de una onda, antes y después de la reflexión y refracción en la interfase entre dos medios de diferente índice de refracción (n_1 y n_2). El plano xz es el plano de incidencia, mientras que el plano xy es la interfase.

Por otro lado, cuando las diferentes ondas que recorren la cavidad resonante

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

interfieren, se producen máximos de interferencia cuando la diferencia de fase entre las ondas es [189]:

$$\delta = 2\pi \cdot N \quad (7.16)$$

donde N es el orden de interferencia. Combinando las ecuaciones 7.13, 7.16 y 7.14 por un lado y las ecuaciones 7.13, 7.16 y 7.15 por otro, se obtiene la posición en longitudes de onda de los máximos de interferencia para los modos paralelo y perpendicular:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{n \cdot L_{op}}{\left(N - \frac{m}{2}\right) + \frac{m}{\pi} \cdot \arctan \left(n^2 \cdot \sqrt{\frac{\sin^2 \theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2 \theta}} \right)} \quad (7.17)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{n \cdot L_{op}}{N + \frac{m}{\pi} \cdot \arctan \left(\sqrt{\frac{\sin^2 \theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2 \theta}} \right)} \quad (7.18)$$

Estas ecuaciones se tendrán que particularizar para cada forma geométrica que presente la cavidad, ya que el valor de m , θ y L_{op} variará dependiendo de esta forma. Como se hizo para los modos Fabry-Pérot, se va a emplear la fotoluminiscencia del material, excitada con un láser de 325 nm, para estudiar los modos WG. Los máximos de interferencia aparecerán también superpuestos a la emisión de μ -PL, es decir, el espectro de μ -PL aparecerá modulado por las resonancias ópticas WG.

A partir de los máximos de las resonancias tipo WG se puede obtener la relación de dispersión para el índice de refracción de las estructuras de ZnS dopado, tal y como se hizo en el caso de los modos Fabry-Pérot. Se volverán a usar, como valores iniciales, los calculados para ZnS puro masivo a partir de la ecuación (7.7), y los datos experimentales del índice de refracción del material dopado se ajustarán a la relación de Cauchy (ecuación (7.6)).

Asimismo, de los máximos de modulación de la μ -PL producidos por los modos WG también se puede calcular el factor de calidad Q (ecuación (7.8)) y la fineza (ecuación (7.9)) de la cavidad resonante.

7.5.2. Resultados

Hilos de sección triangular de ZnS:Ga

En el capítulo 5 se describieron dos tipos de hilos de sección triangular, el primero con sección equilátera y el segundo con sección isósceles. En ambos casos, las cavidades triangulares delimitadas en el interior de estos hilos pueden actuar como cavidades resonantes si se verifica la condición de reflexión total interna (RTI). El camino óptico más sencillo que puede seguir la luz dentro cada una de las cavidades se muestra en la figura 7.21. En la sección equilátera, se puede producir RTI en todas las caras, ya que el ángulo de incidencia es siempre de 30° , superior al valor del ángulo crítico (que es de aproximadamente 24°). En cambio, en el camino que sigue la luz en la cavidad de sección isósceles no siempre se verifica esta condición. Como se ve en la parte b de la figura 7.21, la incidencia sobre una de las caras se produce con un ángulo de incidencia $\theta=0^\circ$ (con respecto a la normal a la cara de incidencia), con lo que no se cumple la condición de RTI. De esta forma, los modos tipo Whispering Gallery se van a estudiar en los hilos de sección triangular equilátera.

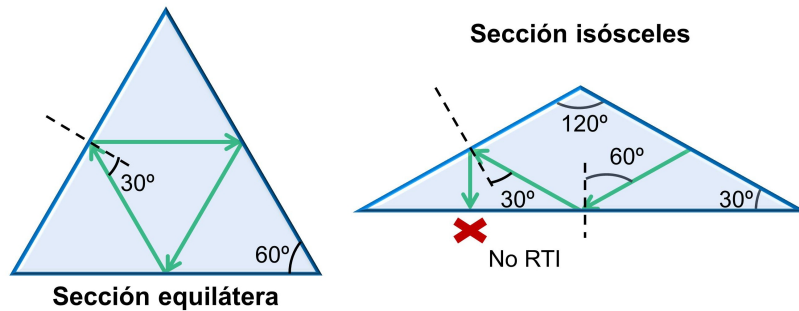


Figura 7.21: Caminos ópticos que puede recorrer la luz dentro de una cavidad con sección triangular equilátera e isósceles. Se puede ver como en la sección equilátera se puede producir reflexión total interna (RTI) en todas las caras, produciendo un camino cerrado, mientras que en la sección isósceles no se puede conseguir un camino óptico cerrado por sucesivas RTI.

El espectro de μ -PL para un hilo de sección triangular equilátera de ZnS:Ga se presenta en la figura 7.22a, junto con la imagen de SEM del hilo (figura 7.22b),

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

en la que se marcan la posición de la cavidad triangular, el eje del hilo y la polarización del láser que excita la PL. También se presenta otra imagen de SEM en la figura 7.22c de ese mismo hilo a mayores aumentos, en la que se puede ver con mayor claridad la forma de éste y sus dimensiones ($2\ \mu\text{m}$ de lado). El espectro de PL muestra superpuestos una serie de máximos en determinadas longitudes de onda, correspondientes a los modos resonantes WG que se producen dentro de la cavidad. Los picos que se están viendo son una composición de los modos paralelo y perpendicular al plano de incidencia, tal y como se describió en el desarrollo matemático. Para poder discriminar entre ambos modos, se utiliza un polarizador lineal colocado paralelo o perpendicular al plano de la cavidad. Los espectros medidos en los dos casos se presentan en la figura 7.22d, y se puede comprobar que el espectro no polarizado se obtiene de la suma de los dos espectros polarizados.

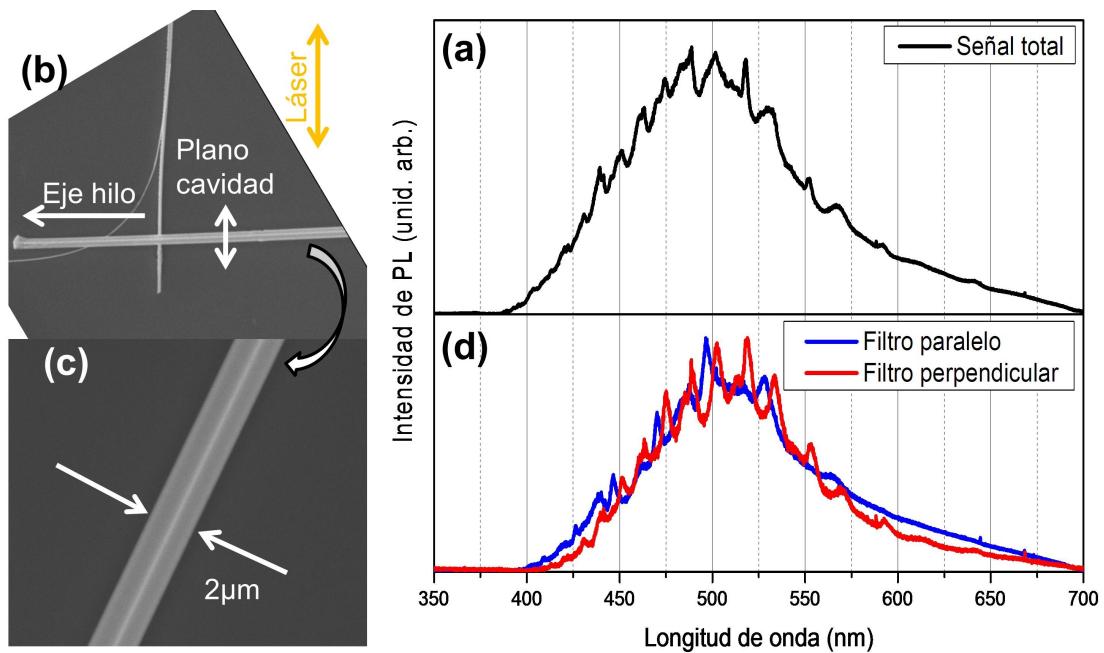


Figura 7.22: (a) Espectro de μ -PL obtenido sobre el hilo de la imagen (b). (b) Imágenes de SEM del hilo sobre el que se ha medido el espectro μ -PL, donde se marca el eje de la estructura, el plano de la cavidad resonante y la dirección de la polarización del láser. (c) Imagen de SEM a mayores aumentos en la que se marcan las dimensiones del hilo. (d) Espectros de μ -PL polarizados linealmente en la dirección paralela y perpendicular al plano de la cavidad resonante.

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

Para poder estudiar los modos WG que aparecen en este hilo, hay que particularizar las ecuaciones 7.17 y 7.18 para esta cavidad. Además, hay que tener en cuenta que pueden aparecer caminos ópticos más complicados que el marcado en la figura 7.21. Los modos WG que se han observado en otros estudios sobre cavidades resonantes triangulares [194] se presentan en la figura 7.23.

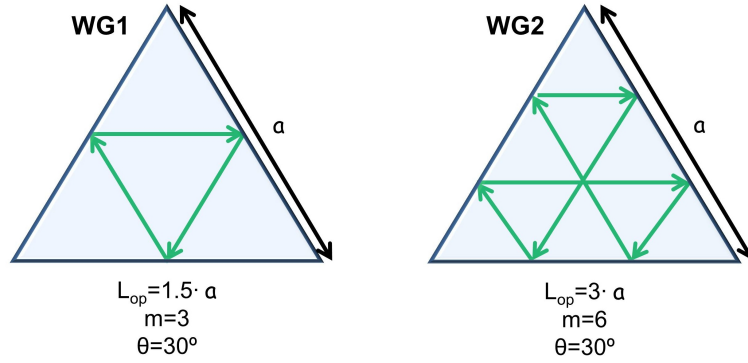


Figura 7.23: Modos WG tipo 1 y tipo 2.

Las ecuaciones relevantes para estos modos se pueden escribir como:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{n \cdot L_{op}}{\left(N - \frac{3}{2}\right) + \frac{3}{\pi} \arctan \left(n \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right)} \quad (7.19)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{n \cdot L_{op}}{N + \frac{3}{\pi} \arctan \left(\frac{1}{n} \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right)} \quad (7.20)$$

para el modo WG1, y:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{n \cdot L_{op}}{(N - 3) + \frac{6}{\pi} \arctan \left(n \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right)} \quad (7.21)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{n \cdot L_{op}}{N + \frac{6}{\pi} \arctan \left(\frac{1}{n} \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right)} \quad (7.22)$$

para el modo WG2.

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

En primer lugar se estudian los modos perpendiculares de la figura 7.22d. Para poder visualizar mejor los modos, se presenta el espectro de forma separada en la figura 7.24a. La distancia entre modos contiguos en la zona del máximo de emisión es de $\Delta\lambda \approx 14.9$ nm. Como primera aproximación, se puede aplicar la ecuación 7.10 para la distancia de los modos Fabry-Pérot y así estimar el camino óptico que está siguiendo la luz para estos modos [192, 194]. Tomando $\lambda = 510$ nm y $n(510 \text{ nm}) = 2.4$, el camino óptico sería de aproximadamente $7 \mu\text{m}$, por lo que en este caso aparece el modo WG2 (como se indica en el triángulo de la figura 7.24a). Aplicando la ecuación 7.22, y usando el índice de refracción calculado a partir de 7.7, se calcula el índice de refracción con el proceso iterativo ya descrito para los modos FP (figura 7.13). Los órdenes de interferencia de los modos WG2 calculados se indican en el espectro de la figura 7.24a. La relación de dispersión del índice de refracción obtenida se representa en la figura 7.24b. Ajustando los datos experimentales de n a la relación de Cauchy (ecuación (7.6)) se obtienen unos valores de $A=2.147$ y $B=63000 \text{ nm}^2$ para las constantes.

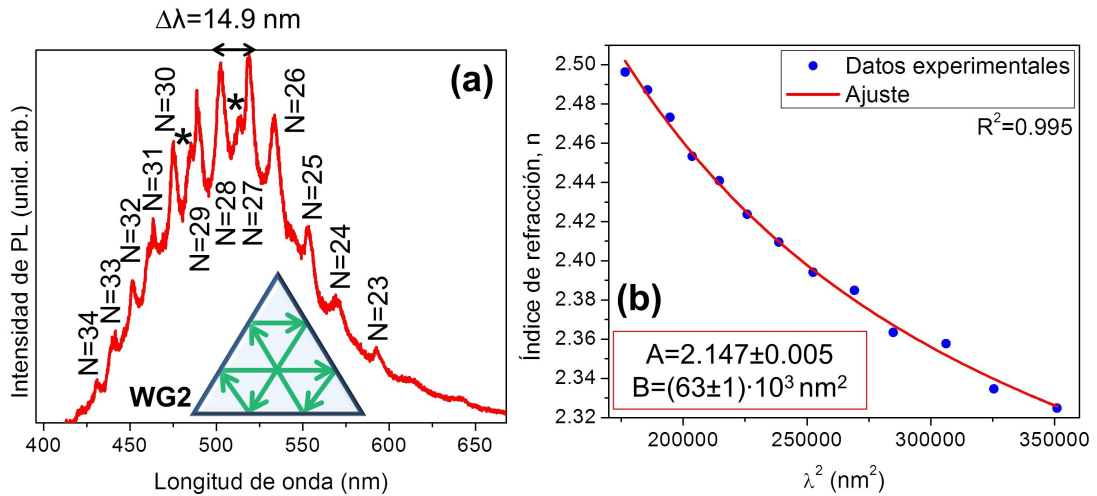


Figura 7.24: (a) Espectro de μ -PL polarizado en la dirección perpendicular a la cavidad resonante formada por la sección triangular de un hilo de ZnS:Ga. (b) Relación de dispersión para el índice de refracción en ZnS:Ga calculado a partir de los máximos en la modulación de la PL del espectro en (a), junto con el ajuste de estos valores de n a la relación de Cauchy.

Los picos marcados con un asterisco en la figura 7.24a, no se ajustan a los

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

cálculos realizados para el modo WG2. Sin embargo, una estimación de la separación entre ellos ($\Delta\lambda \approx 27.8$ nm) permite suponer que se trata de los modos WG1.

Por otro lado, el espectro μ -PL polarizado en la dirección paralela a la cavidad presentado en la figura 7.22d, se muestra por separado en la figura 7.25a. En este caso aparecen dos conjuntos de picos, uno mucho más intenso que el otro. La distancia entre dos picos del grupo más intenso es de $\Delta\lambda \approx 31.5$ nm. Aplicando la ecuación 7.10, con $\lambda = 510$ nm y $n(510 \text{ nm}) = 2.4$, se obtiene un camino óptico de $3.5 \mu\text{m}$, que se corresponde con el modo WG1. Trabajando de la misma forma que con los modos perpendiculares, y usando la ecuación 7.19, se calculan los órdenes de interferencia N (marcados en la figura 7.25a) y el índice de refracción (figura 7.25b). Del ajuste de la relación de dispersión de n a la relación de Cauchy se obtienen unos valores de $A=2.135$ y $B=67000 \text{ nm}^2$ para las constantes. El segundo conjunto de picos, de menor intensidad, se puede asociar, utilizando la fórmula 7.21, a órdenes de interferencia impares de los modos WG2, estando los órdenes pares solapados con los modos WG1.

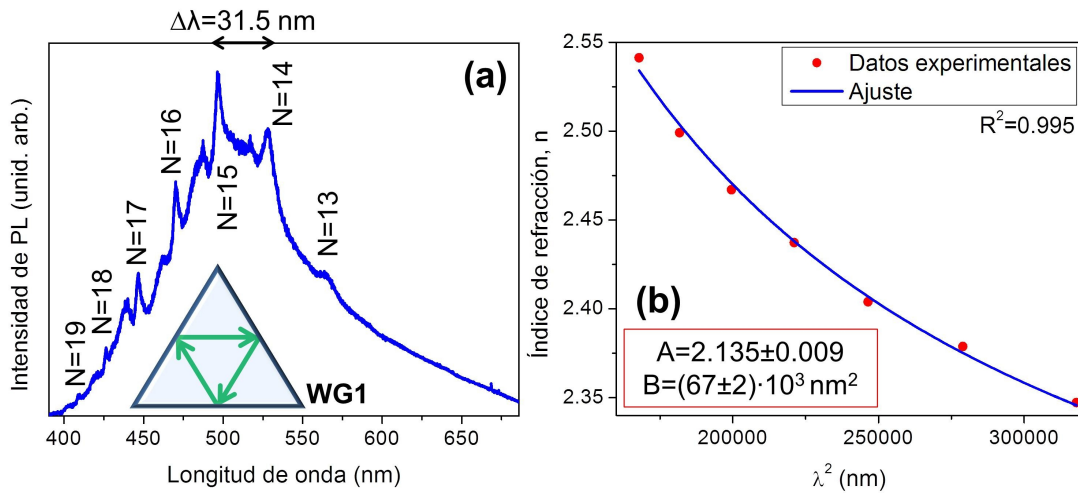


Figura 7.25: (a) Espectro de μ -PL polarizado en la dirección paralela a la cavidad resonante formada por la sección triangular de un hilo de ZnS:Ga, en donde se marcan los órdenes de interferencia asociados al modo WG1. (b) Relación de dispersión para el índice de refracción en ZnS:Ga calculado a partir de los máximos del espectro en (a), junto con el ajuste a la relación de Cauchy.

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

Los valores para el índice de refracción calculados a partir de los modos paralelos y perpendiculares son próximos entre sí, y en este caso se encuentran por debajo de los valores del ZnS puro masivo (figura 7.26). El índice de refracción paralelo al plano de la cavidad resonante es ligeramente mayor que el índice de refracción perpendicular, aunque la diferencia es muy pequeña (del orden de $\Delta n = 0.005$ en 500 nm), similar a lo observado en otros estudios [187].

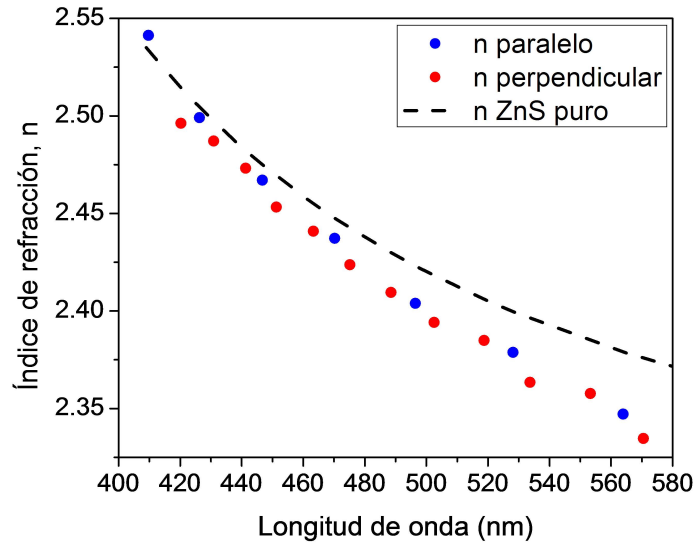


Figura 7.26: Comparativa de los valores calculados para el índice de refracción paralelo y perpendicular a la cavidad resonante con el índice de refracción del ZnS puro masivo.

A la vista de estos resultados, se puede inferir que los modos WG1 se encuentran mayoritariamente polarizados en la dirección paralela a la cavidad, mientras que los modos WG2 están polarizados en la dirección perpendicular. Esta diferencia puede estar asociada a diferencias en las pérdidas de cada uno de los modos al reflejarse en las paredes de la cavidad. Los modos perpendiculares presentan menores pérdidas, lo que hace que sean dominantes en el modo WG2, en el que se produce un mayor número de reflexiones. Estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos en otros trabajos [194, 196, 197].

En este tipo de estructuras se ha podido realizar también un estudio de influencia de la potencia del láser incidente en los modos resonantes, para comprobar si

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

estos hilos se pueden usar en la fabricación de láseres. El aumento y estrechamiento de estos picos con la potencia incidente se puede asociar a un efecto láser [31, 32]. Esto es precisamente lo que se observa en la figura 7.27a, donde se presenta el espectro de μ -PL recogido en un mismo punto del hilo para potencias del láser crecientes. Se puede ver como el incremento de potencia produce un aumento de la emisión, a la vez que se produce un estrechamiento de los picos de resonancia. Para la máxima potencia que se puede hacer incidir sobre el hilo (figura 7.27b), aparecen dos picos, uno en 493 nm y otro en 523 nm con anchuras de 1.8 nm y 2.2 nm, respectivamente. Por tanto, los nanohilos de ZnS:Ga pueden ser buenos

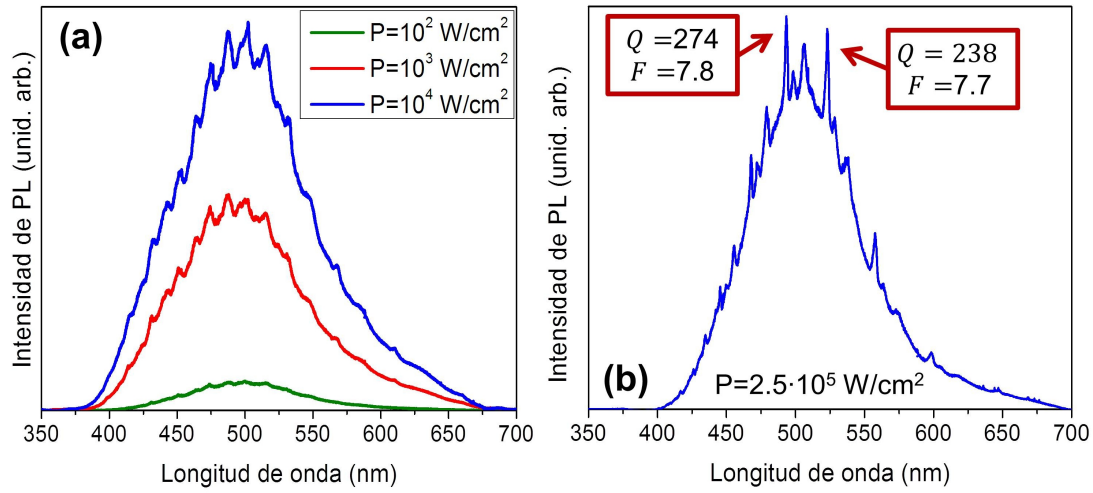


Figura 7.27: (a) Espectro de μ -PL polarizado en la dirección paralela a la cavidad resonante formada por la sección triangular de un hilo de ZnS:Ga, en donde se marcan los órdenes de interferencia asociados al modo WG1. (b) Relación de dispersión para el índice de refracción en ZnS:Ga calculado a partir de los máximos del espectro en (a), junto con el ajuste a la relación de Cauchy.

candidatos para la fabricación de láseres. Los factores Q y F para ambos picos son: 274 y 7.8 para el pico en 493 nm y 238 y 6.7 para el pico en 523 nm. Aunque estos valores se encuentran por debajo de lo que aparece en la literatura para el ZnS [31, 32] en el UV, es la primera vez, hasta donde sabemos, que se consiguen observar modos resonantes y efecto láser en la región visible del espectro para microestructuras ZnS dopado. La reducción de los factores Q y F se puede producir por pérdidas en la cavidad resonante asociadas a dispersión por imperfecciones

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

en la superficie, pérdidas radiativas en las paredes si no se verifica completamente la condición de RTI o bien a pérdidas por absorción y dispersión en el material dentro de la propia cavidad [196]. Por tanto, cualquier mejora orientada a reducir estas pérdidas mejoraría la calidad de la cavidad resonante. En cambio, los valores de Q y F son mayores que los que se obtenían en las cavidades tipo Fabry-Pérot, lo que indica que la RTI es más eficiente a la hora de confinar la luz en estas estructuras.

Lápices de ZnS:Ga

En la sección hexagonal de los lápices de ZnS:Ga se ha encontrado también modulación de la PL. Al igual que ocurre en los hilos de sección triangular, En una cavidad resonante hexagonal se pueden dar diferentes modos de resonancia [192, 195], como se indica en la figura 7.28. Aunque tanto los modos FP como los WG pueden ser soportados en estas estructuras, es de esperar que los modos WG o cuasi-WG sean dominantes ya que, como se ha comprobado anteriormente, es más eficiente el confinamiento de la luz con el fenómeno de RTI.



Figura 7.28: Posibles modos resonantes que se pueden dar en una cavidad de sección hexagonal, junto con sus correspondientes caminos ópticos.

En la figura 7.29a se presenta el espectro de μ -PL de un lápiz de ZnS:Ga con $15.7 \mu m$ de lado, cuya imagen de SEM se muestra en la misma figura. Aumentando la zona del máximo de emisión se puede ver claramente la modulación (figura 7.29c), cuya distancia entre máximos es de $\Delta\lambda \approx 1.2 nm$. Aplicando la ecuación 7.10 para la distancia de los modos Fabry-Pérot, se estima que el camino

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

óptico que da lugar a los modos observados en el lápiz es de aproximadamente $98 \mu\text{m}$ (tomando $\lambda = 552 \text{ nm}$ y $n(552 \text{ nm}) = 2.4$), próximo al correspondiente al modo WG(1) (ver figura 7.28).

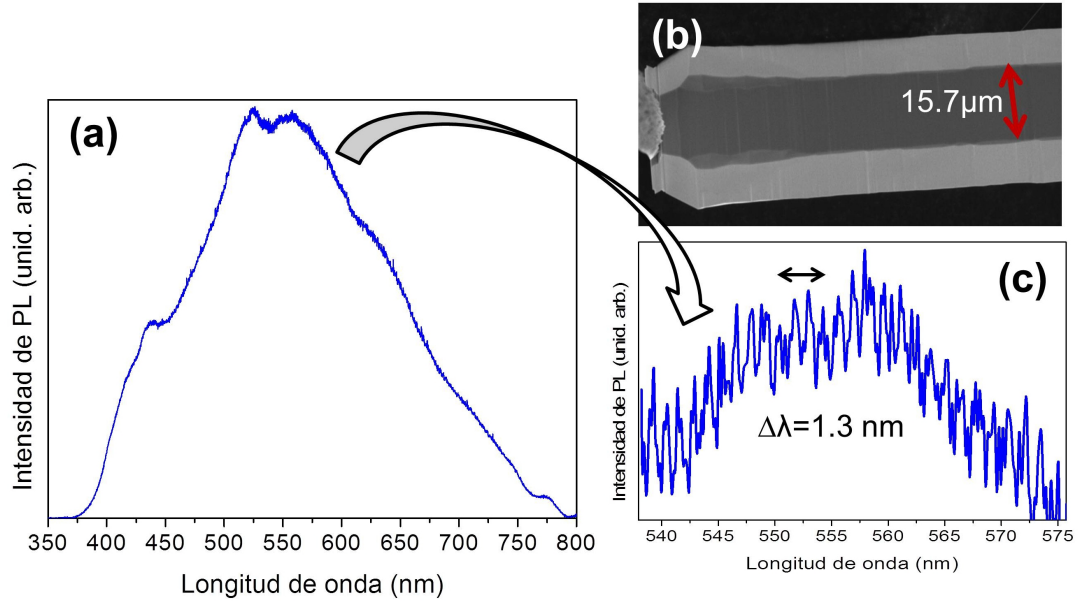


Figura 7.29: (a) Espectro de μ -PL obtenido en el lápiz de ZnS:Ga (b). (b) Imagen de SEM de un lápiz de ZnS:Ga con sección hexagonal y lado de $15.7 \mu\text{m}$. (c) Ampliación del máximo de emisión donde son visibles los modos resonantes WG.

Como en casos anteriores, para poder estudiar los modos WG que aparecen en el lápiz, hay que particularizar las ecuaciones 7.17 y 7.18 para esta cavidad, teniendo en cuenta que $m=6$ y $\theta=60^\circ$. Las ecuaciones quedan de la siguiente manera:

$$\lambda_{\parallel} = \frac{n \cdot L_{op}}{(N - 3) + \frac{6}{\pi} \arctan(n\sqrt{3 \cdot n^2 - 4})} \quad (7.23)$$

$$\lambda_{\perp} = \frac{n \cdot L_{op}}{N + \frac{6}{\pi} \arctan\left(\frac{1}{n}\sqrt{3 \cdot n^2 - 4}\right)} \quad (7.24)$$

A partir del análisis realizado en los hilos de sección triangular del apartado anterior, en donde se vio que los modos con mayor número de reflexiones (6) es-

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

taban polarizados en la dirección perpendicular a la cavidad, es probable que los modos que se están observando en el lápiz sean los perpendiculares (\perp). Aplicando la ecuación 7.24, y usando el índice de refracción calculado a partir de 7.7, se estiman los valores del índice de refracción siguiendo el proceso iterativo de la figura 7.13, tal y como se ha hecho en casos anteriores. Los órdenes de interferencia de los modos WG calculados se indican en el espectro de la figura 7.30a. La relación de dispersión del índice de refracción obtenida se representa en la figura 7.30b. Ajustando los datos experimentales de n a la relación de Cauchy (ecuación (7.6)) se obtienen unos valores de $A=2.144$ y $B=76000 \text{ nm}^2$ para las constantes. Estos valores son similares a los obtenidos en el hilo de sección triangular.

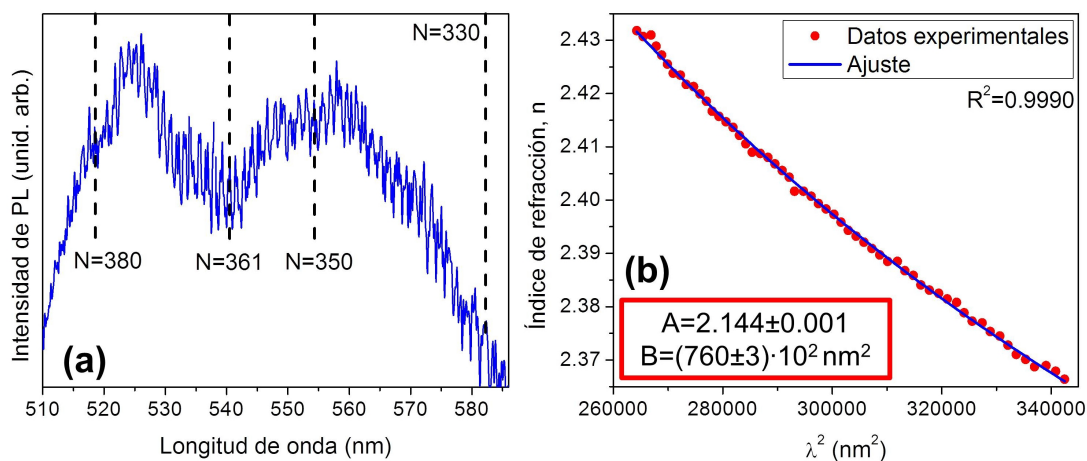


Figura 7.30: (a) Órdenes de interferencia estimados en el espectro de μ -PL del lápiz de ZnS:Ga. Relación de dispersión para el índice de refracción en ZnS:Ga calculado a partir de los máximos del espectro en (a), junto con el ajuste a la relación de Cauchy.

Placas de ZnS:In

Para terminar con este apartado se van a estudiar los modos resonantes en placas de ZnS:In. Recordando el análisis que se realizó en el capítulo 6, las placas dopadas con In presentaban hábitos hexagonales, con lo que es posible que aparezcan los mismos modos descritos para los lápices de ZnS:Ga (ver figura 7.28): modos Fabry-Pérot entre caras paralelas, modos WG y modos cuasi-WG. La ventaja que aporta estudiar las cavidades resonantes en estas placas es que el plano de

Capítulo 7. Guiado de luz y resonancias ópticas

la cavidad se encuentra paralelo al plano de la imagen que se recoge (al contrario que con los hilos y lápices, en los que el plano de la cavidad estaba perpendicular al plano de la imagen), lo que va a permitir ver los máximos de intensidad en los laterales de las estructuras en donde se está produciendo la RTI. Sin embargo, no es posible (por la geometría del sistema experimental) polarizar el espectro en la dirección paralela y perpendicular a la cavidad. Por tanto, se realizará simplemente un estudio cualitativo de los modos que pueden aparecer en estas placas.

La figura 7.31a muestra una placa y sus correspondientes espectros de μ -PL. De la distancia entre los máximos de modulación se infiere que los modos que

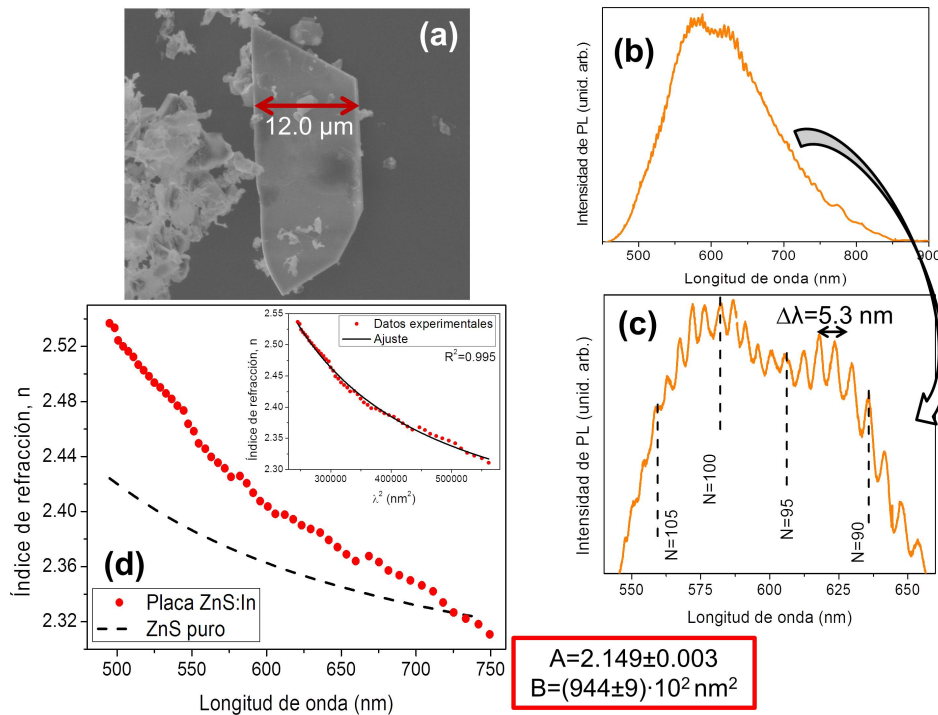


Figura 7.31: (a) Imagen de SEM de una placa de ZnS:In en donde se producen modos resonantes Fabry-Pérot. (b) Espectro de μ -PL tomado sobre la placa (a). (c) Aumento de una zona del espectro (b), en donde se pueden ver claramente los máximos de resonancia. Se indican también algunos de los órdenes de interferencia. (d) Índice de refracción para las placas de ZnS:In calculado a partir de la posición de los máximos de interferencia. En el recuadro se muestra el ajuste de los datos experimentales a la relación de Cauchy.

7.5 Resonancias ópticas: modos Whispering Gallery

se están observado en esta placa son de tipo Fabry-Pérot (figura 7.31b y c). La distancia entre máximos en torno a 620 nm es de $\Delta\lambda \approx 5.3$ nm. Aplicando la fórmula 7.10, con $n(620)=2.4$, se obtiene un camino óptico de $30.2 \mu\text{m}$, lo que se corresponde con un FP en la anchura marcada en la figura 7.31a. En este caso sí se puede calcular el orden de interferencia y el índice de refracción (utilizando la ecuación 7.4), los cuales se presentan en la figura 7.31c y d, respectivamente. Al igual que en el caso de las cintas y las espadas de ZnS:In, el índice de refracción resulta ser superior al del ZnS puro masivo. El ajuste a la ecuación de Cauchy, indicado en el recuadro de la figura 7.31d, arroja unos valores de $A=2.149$ y $B=94400 \text{ nm}^2$ para las constantes.

Por otro lado, en una placa completa de sección hexagonal es posible observar los modos WG. Este es el caso de la placa presentada en la figura 7.32. En la imagen de SEM de la figura 7.32 se pueden ver dos placas superpuestas, una de menor tamaño que la otra. La placa pequeña es la que va a ser interesante para el estudio de la cavidad resonante, ya que es la que va a dar lugar a la modulación de la μ -PL, por lo que se indican sus medidas en la misma imagen. La distribución espacial de la PL sobre estas placas aparece en la figura 7.32b, en donde se observa claramente una serie de máximos de intensidad en el centro de las caras laterales de ambas placas hexagonales. El punto intenso que se ve en el centro de la placa es el punto en el que se está excitando la PL con el láser de 325 nm. El espectro de μ -PL tomado sobre el centro de uno de los lados laterales de la placa de menor tamaño se presenta en la figura 7.32c. Aumentando la zona del máximo de emisión se observa modulación (figura 7.32d) con una distancia entre máximos de $\Delta\lambda \approx 2.6$ nm. Usando de nuevo la ecuación 7.10, con $\lambda = 603$ nm y $n(603 \text{ nm})=2.4$, se obtiene un camino óptico de $58 \mu\text{m}$. Esta distancia coincide bastante bien con el camino medido en el interior de la placa pequeña, considerando que se producen las reflexiones en los puntos de máxima intensidad observados en la imagen óptica. Este camino óptico se indica en la figura 7.32e. Por tanto, se están observando los modos WG, en los que la luz se refleja sobre todas las caras de la cavidad, en la placa hexagonal de menor tamaño.

Por último, los modos cuasi-WG, es decir, aquellos en los que la luz circula dentro de la cavidad sin reflejarse en todas las caras, se pueden ver en la placa

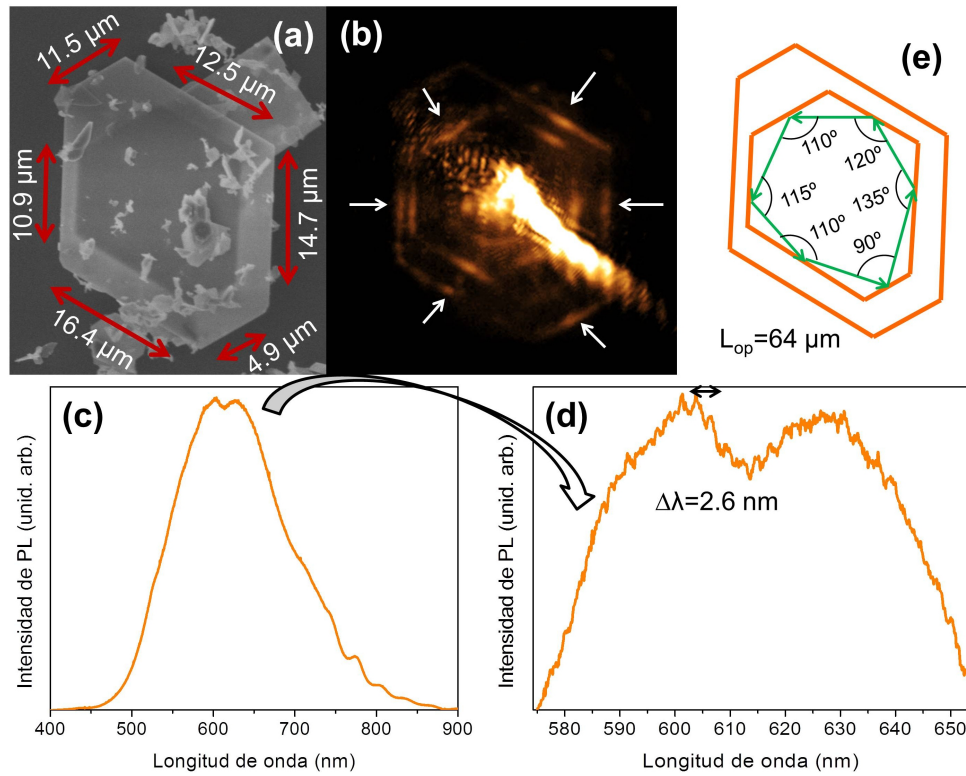


Figura 7.32: (a) Imagen de SEM de una placa hexagonal de ZnS:In. (b) Imagen de microscopio óptico (objetivo de 40x) de la distribución de la emisión de PL sobre la placa (a), cuando se excita la emisión con un láser de 325 nm colocado en el punto central. (c) Espectro de μ -PL recogido en uno de los laterales de la placa de menor tamaño. (d) Aumento de una zona del espectro de μ -PL (c), en donde se observa la modulación. (e) Posible camino óptico que la luz recorre dentro de la placa para producir la modulación observada en (d).

de la figura 7.33. Las dimensiones de la placa se indican en la imagen de SEM de la figura 7.33a, mientras que la distribución espacial de la emisión de PL aparece en la imagen de microscopio óptico de la figura 7.33b. El punto intenso que se ve en el centro de la placa es el punto en el que se está excitando la PL. Esta luz se transmite hacia los laterales de la placa, y se refleja en ciertos puntos concretos, en los que además aparecen máximos de intensidad (marcados con flechas blancas en la imagen). El espectro de μ -PL recogido sobre el máximo de intensidad situado en el centro del lado más largo de la placa se muestra en la figura 7.33c. Aumentando la zona del máximo de emisión se observa una modulación con una distancia entre

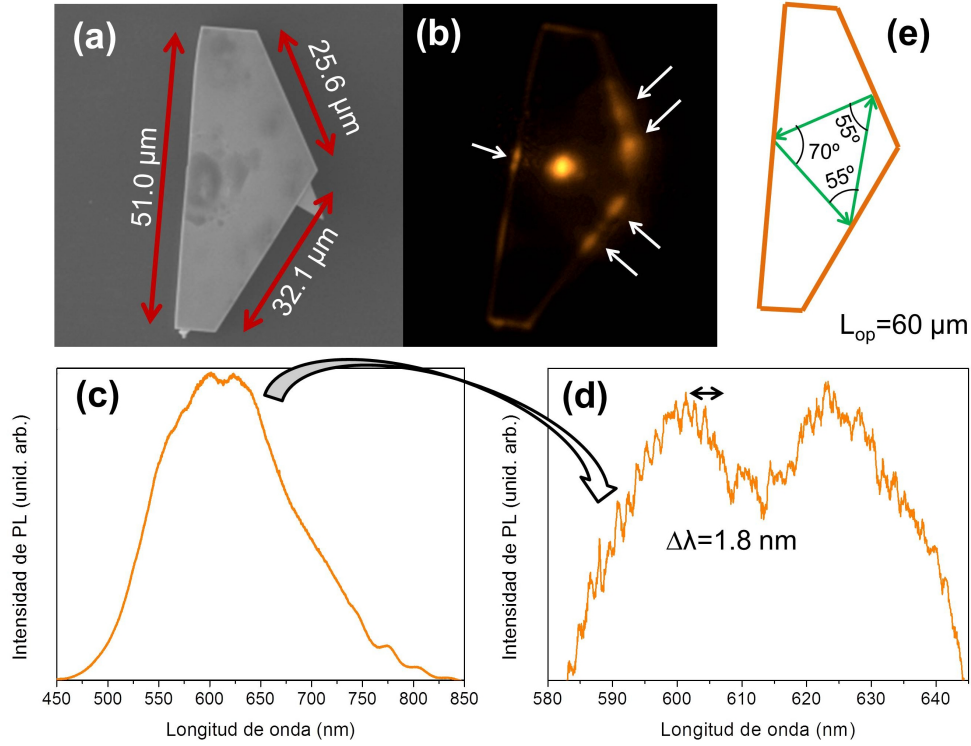


Figura 7.33: (a) Imagen de SEM de una placa de ZnS:In. (b) Imagen de microscopio óptico (objetivo de 40x) de la distribución de la emisión de PL sobre la placa (a), cuando se excita la emisión con un láser de 325 nm colocado en el punto central. (c) Espectro de μ -PL recogido en el centro del lateral más largo de la placa. (d) Aumento de una zona del espectro de μ -PL (c), en donde se observa la modulación. (e) Posible camino óptico que la luz recorre dentro de la placa para producir la modulación observada en (d).

máximos de $\Delta\lambda \approx 1.8$ nm. Tomando $\lambda = 603$ nm y $n(603 \text{ nm}) = 2.4$ en la ecuación 7.10, el camino óptico que está recorriendo la luz dentro de la placa para dar lugar a la modulación observada es del orden de 84 μm. Teniendo en cuenta la posición de los máximos de intensidad sobre la placa en la figura 7.33b, el camino óptico que mejor se ajusta es el que se produce entre los puntos más cercanos al centro de las caras (de 65 μm), tal y como se indica en la figura 7.33e. Los otros máximos de intensidad que se observan en las caras a la derecha de la imagen se corresponden con otro camino óptico de menor longitud (49 μm) del que no se llega a observar modulación asociada en el espectro de PL.

7.6. Comparación de los índices de refracción de los diferentes sistemas

En la figura 7.34 se presenta una gráfica con todas las curvas de dispersión para el índice de refracción obtenidas tanto para el sistema ZnS:Ga como para el sistema ZnS:In. Lo primero que se observa es que el índice de refracción del segundo sistema (ZnS:In) es mayor. Una posible explicación de esta diferencia son los cambios en la red cristalina del ZnS que producen cada uno de los dopantes. El radio iónico del In^{3+} es mayor que el del Zn^{2+} ($r_{\text{In}^{3+}}=81\text{pm}$ frente a $r_{\text{Zn}^{2+}}=74\text{pm}$), lo que provoca un ligero aumento del parámetro de red (como se discutió con las medidas de XRD) que aumentaría el índice de refracción con respecto al material puro [198]. En cambio, el radio iónico del Ga^{3+} es menor que el del Zn^{2+} ($r_{\text{Ga}^{3+}}=62\text{pm}$), produciendo un efecto contrario al del In.

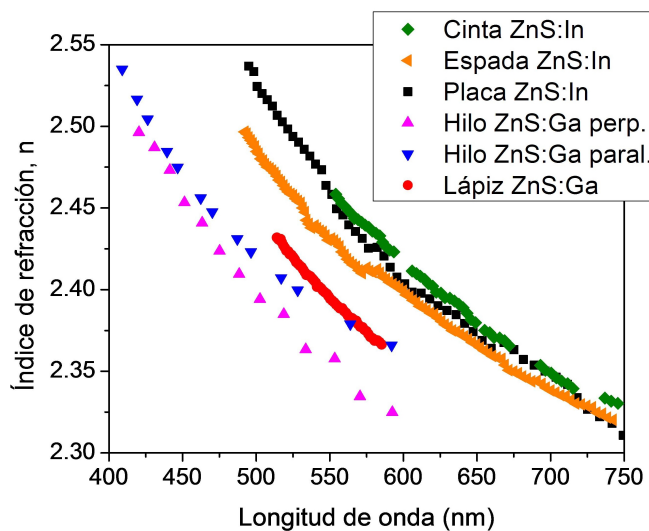


Figura 7.34: Comparativa de las relaciones de dispersión para el índice de refracción calculadas a partir de los datos experimentales obtenidos en cavidades resonantes contenidas en el interior de diversas estructuras de ZnS.

Por otro lado, en las estructuras de ZnS:Ga se observa una dependencia del valor del índice de refracción con la dirección de polarización del campo eléctrico de la luz confinada. En este punto hay que recordar que los lápices crecen a lo largo de la dirección $[0001]$, con lo que el eje c queda perpendicular al plano de la

7.6 Comparación de los índices de refracción de los diferentes sistemas

cavidad, mientras que en los hilos de sección triangular el eje c está contenido en la cavidad. De esta forma, los modos cuya polarización es paralela al eje c (modos del lápiz o los paralelos a la cavidad en el caso de los hilos) presentan un índice de refracción mayor, tal como se ha observado anteriormente en el ZnS [187] (mayor el índice de refracción extraordinario, cuando $E \parallel c$).

Capítulo 8. Conclusiones

En este último capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas de los resultados obtenidos en el trabajo de investigación desarrollado.

Se ha conseguido crecer con éxito micro- y nanoestructuras de ZnS, tanto puras como dopadas con Al, Ga e In, por el método vapor-sólido (VS). Se han determinado las mejores condiciones de tratamiento para obtener las diferentes morfologías características de cada uno de los sistemas estudiados. La gran variedad de morfologías obtenidas, entre las que destacan hilos, cintas, barras, pirámides, lápices hilos de sección triangular o placas, abre nuevas posibilidades de aplicación. Gracias al uso de la técnica VS no ha sido necesario el empleo de un catalizador para conseguir el crecimiento, lo que evita la presencia de impurezas no deseadas y la consecuente alteración de las propiedades del ZnS. Esto ha permitido determinar el efecto que tiene en el material la incorporación de cada uno de los dopantes.

- La incorporación de los dopantes provoca cambios principalmente en la morfología y en la luminiscencia de las estructuras crecidas. Las diferencias en la morfología se asocian a cambios en las direcciones de crecimiento debido tanto a las energías superficiales de los distintos planos como a las tensiones en la red y los defectos de carga que genera la incorporación de un dopante con tamaño y estado de carga diferente al de los átomos nativos. A medida que aumenta el tamaño del átomo dopante, se observa una mayor estabilización de las superficies polares y un cambio en la dirección de crecimiento de la $[0001]$ a las $[10\bar{1}0]$ y $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Otros factores que afectan a la morfología son las temperaturas de depósito y el sustrato empleado (ZnS o alúmina).

Más concretamente, en el ZnS puro se obtienen principalmente nanohilos, nanocintas y micro-barras, en las que las direcciones de crecimiento rápidas

Capítulo 8. Conclusiones

son la $[0001]$ y la $[10\bar{1}0]$, estando las superficies de mayor tamaño formadas por planos no polares $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$. En el caso del sistema ZnS:Al aparecen micro-columnas, micro-barras y nanoestructuras (barras, agujas y placas) en las que se mantiene la dirección de crecimiento $[0001]$ y el dominio de las caras no polares $\{10\bar{1}0\}$ y $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$, aunque también aparecen en las puntas de las estructuras caras polares de la familia $\{10\bar{1}3\}$. En el sistema ZnS:Ga se observa un incremento del dominio de caras polares pertenecientes a las familias $\{10\bar{1}1\}$ y $\{0001\}$, con direcciones de crecimiento $[0001]$ y $[\bar{1}2\bar{1}0]$. Las principales morfologías de las estructuras de ZnS:Ga son pirámides, placas, lápices e hilos de sección triangular. Por último, en el sistema ZnS:In pasan a ser dominantes las superficies polares $\{0001\}$ y las direcciones de crecimiento $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, obteniéndose de esta forma nanoplacas. En este sistema también ha sido posible analizar estructuras poco dopadas en el que el In altera ligeramente las direcciones de crecimiento (micro- y nanoespadas, con dirección de crecimiento $[10\bar{1}1]$).

El tamaño del dopante también determina el % at. máximo que el ZnS es capaz de admitir. En este sentido, en el sistema ZnS:Ga es donde se ha observado una mayor incorporación de dopante (1 - 7 % at. de Ga), ya que el tamaño del átomo de Ga es el más similar al Zn. En el sistema ZnS:Al el dopante se incorpora en un rango entre 1 y 4 % at., mientras que en el caso del ZnS:In, cuyo tamaño es mayor que el del Zn, no se consigue una incorporación mayor al 1.5 % at.

Por otra parte, la incorporación de los dopantes aumenta la estabilidad de la estructura wurtzita, lo que se refleja en una reducción de defectos planares (especialmente faltas de apilamiento perpendiculares a la dirección $[0001]$), muy comunes en el ZnS puro. Se ha determinado, a partir de diversas técnicas de caracterización (XRD, espectroscopia raman, TEM) que la incorporación de los dopantes no afecta negativamente a la calidad cristalina del material.

- Los diferentes dopantes provocan en el ZnS la aparición de emisiones luminiscentes con energías comprendidas entre el borde de banda y la zona

roja del espectro visible. La tendencia observada es que, cuanto mayor sea el tamaño del átomo dopante, menor es la energía del máximo de emisión.

La luminiscencia de las estructuras puras está dominada por dos bandas en la región azul-verde, centradas en 2.6 eV y 2.4 eV, asociadas a la emisión auto-activada del ZnS y a estados de vacantes, respectivamente. La emisión en 2.4 eV muestra un comportamiento fosforescente.

En la catodoluminiscencia del sistema ZnS:Al se observan dos emisiones competitivas: la primera es la del borde de banda en torno a 3.7 eV y la segunda es una emisión de defectos en 2.4 eV. El efecto del Al sobre la luminiscencia es aumentar la intensidad relativa de la emisión cercana al borde de banda con respecto a la emisión relacionada con defectos. En la emisión del borde de banda se observa un desplazamiento hacia el rojo al aumentar la cantidad de dopante, efecto asociado a la aparición de estados poco profundos producidos por la impureza donora o a un fenómeno de renormalización de la banda de energía prohibida. Se observa la aparición de otra emisión de defectos en 2.7 eV, asociada a un defecto complejo formado por la agrupación de una V_{Zn} con un Al_{Zn} (centro A).

En el sistema ZnS:Ga se observan dos efectos del dopante sobre las propiedades luminiscentes. En el primero, que se produce en pirámides y diamantes, la luminiscencia está principalmente influenciada por la presencia del Ga. La emisión está dominada por una banda con máximo en 2.8 eV a temperatura ambiente. Dicha banda parece contener al menos dos componentes: una en 2.4 eV que puede estar asociada a vacantes de zinc como ocurría en el material puro, y otra en el violeta, en 3.0 eV, que se relaciona con defectos introducidos por el Ga (Ga_{Zn} o $V_{Zn}-Ga_{Zn}$). En el segundo efecto, observado en las estructuras alargadas, los cambios en la luminiscencia están asociados con la polaridad de las caras de las estructuras, observándose una mayor emisión asociada a defectos relacionados con el Ga en las superficies polares positivas (0001), hacia donde el dopante se segrega.

Las estructuras del sistema ZnS:In presentan una luminiscencia dominada por una banda en la región naranja-roja, centrada en torno a 1.9 eV. Se ha

determinado que esta banda está compuesta por al menos dos componentes: una centrada en 1.6 eV y otra en 2.0 eV. Estas componentes presentan diferentes tiempos de vida y comportamiento con la temperatura, siendo dominante la componente en 2.0 eV al aumentar la cantidad de In incorporado. Estos cambios pueden surgir por diferencias en la estructura de defectos de las cintas, espadas y nanoplacas, asociadas a diferentes superficies expuestas o formas de incorporación del dopante.

- Desde el punto de vista de las aplicaciones, la morfología de las nanoplacas de ZnS:In las convierte en buenas candidatas para aplicaciones en las que sea importante una proporción de superficie frente a volumen. Este es el caso del sensado de gases. Se ha estudiado la respuesta de estas estructuras a la exposición al NH_3 . A pesar de que el tiempo de respuesta es bastante lento, su buena sensibilidad las hace interesantes para el sensado de este gas. Por tanto, las medidas realizadas son un buen punto de partida para optimizar las propiedades de las nanoplacas en investigaciones futuras.
- Las estructuras de ZnS dopadas presentan un índice de refracción suficientemente alto para comportarse como guías de luz y como cavidades ópticas resonantes.

Gracias a la diversidad de morfologías con las que el dopado permite crecer las micro- y nanoestructuras, se ha podido analizar una gran variedad de modos de resonancia en cavidades ópticas resonantes. En las estructuras de ZnS:In se han podido observar modos Fabry-Pérot en todas las dimensiones de las cintas y de las espadas, así como en las nanoplacas. En las placas también ha sido posible ver modos Whispering Gallery. De la misma forma, los modos WG aparecen en las cavidades resonantes de sección triangular y hexagonal formadas en el interior de los hilos y los lápices de ZnS:Ga. Las posiciones de los máximos de interferencia en los espectros de PL así como los valores del índice de refracción obtenidos indican un buen acuerdo entre la formulación teórica con los resultados experimentales obtenidos tanto de resonancias Fabry-Pérot como WG. Hasta donde hemos podido encontrar, es la primera vez que se han estudiado modos resonantes ópticos en ZnS dopado en la región visible.

Especial atención merecen los hilos de ZnS:Ga con sección triangular, en los que los modos resonantes WG aparecen muy bien definidos y son bastante estrechos. Se ha observado que los modos con mayor número de reflexiones están mayoritariamente polarizados en la dirección perpendicular a la cavidad, mientras que los modos con menor número de reflexiones están mayoritariamente polarizados en la dirección paralela. Esto indica que las componentes perpendiculares presentan una mayor reflectividad que las paralelas.

Por último, en estos hilos se ha comprobado que la intensidad de los picos de resonancia aumenta con la potencia de excitación, a la vez que se reduce su anchura, lo que es indicativo de un efecto láser. Por tanto, estos hilos son buenos candidatos para la fabricación de láseres.

Conclusions

In this final chapter the main conclusions obtained from the results of this research work are presented.

Micro- and nanostructures of ZnS have been successfully grown by a vapour-solid method (VS). Both pure and doped with Al, Ga or In structures have been obtained. For each system, the best treatment conditions for the different morphologies have been determined. The wide variety of morphologies obtained, among which are wires, ribbons, rods, pyramids, pencils, wires with triangular cross-section or plates, opens new application possibilities. By using the VS technique the inclusion of a catalyst in the growth process is avoided, which prevents the alteration of ZnS properties by the unintentional incorporation of impurities, allowing us to determine the actual effect of doping.

- The incorporation of dopants mainly causes changes in the morphology and the luminescence of the structures grown. The differences in morphology are associated with changes in the growth directions due to differences in the surface energies of the different planes, strain in the ZnS lattice and defects generated by the addition of a dopant with different size and charge state than the native atoms. The higher ionic radius the dopant atom has, the further stabilization of the pole faces and more frequent changes in the direction of growth from the $[0001]$ to $[10\bar{1}0]$ and $[\bar{1}2\bar{1}0]$ are observed. Other factors affecting the morphology are the deposition temperatures and the substrate used (ZnS or alumina).

More specifically, main structures obtained in pure ZnS are nanowires, nanobelts, and micro-rods, in which the rapid growth directions are $[0001]$ and $[10\bar{1}0]$, with largest surfaces being formed by non-polar planes $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$. In the case of ZnS:Al system micro-columns, micro-rods and nanostructures

Capítulo 8. Conclusiones

(rods, needles and plates) appear. The growth direction is still $[0001]$ with a dominance of non-polar faces $\{10\bar{1}0\}$ and $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$, but with the stabilization of polar family planes $\{10\bar{1}3\}$ at the tip of the structures. In the ZnS:Ga system, larger surfaces formed by polar faces appear, specially those belonging to the families $\{10\bar{1}1\}$ and $\{0001\}$. Growth directions are $[0001]$ and $[\bar{1}2\bar{1}0]$. The main morphologies found in ZnS:Ga are pyramids, plates, pencils and wire with triangular cross-section. Finally, in ZnS:In system, surfaces with polar $\{0001\}$ planes and growth directions belonging to the $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ family become dominant. In this system, the analysis of slightly doped structures (micro- and nanoswords with $[10\bar{1}1]$ growth direction) was also possible.

The size of the dopant also determines the maximum at. % that ZnS can admit. Hence, since Ga ionic radius is the most similar to Zn, in the ZnS:Ga system the greatest incorporation of dopant (1-7 % at. Ga) has been observed. In the case of ZnS:Al the dopant incorporates in a range between 1 and 4 at. %, while for the ZnS:In system, where the dopant atom is larger than Zn, the greatest incorporation that can be achieved is not higher than 1.5 at. %.

Moreover, the addition of dopants stabilizes the wurtzite structure of ZnS, which is reflected in a reduction of planar defects (especially stacking faults perpendicular to the direction $[0001]$), very common in pure ZnS. It has been determined, by various characterization techniques (XRD, Raman spectroscopy, TEM) that the incorporation of the dopant does not have a negative effect on the crystal quality of the material.

- Luminescence properties of the micro- and nanostructures are also affected by the doping process. The addition of Al, Ga or In to the crystal lattice results in a change of the luminescence of ZnS. While pure ZnS have emissions in the blue-green region, the addition of Al, Ga, or In cause the appearance of emissions from the UV to orange range, allowing us to sweep the entire visible spectrum. The higher the atomic radius of the dopant, the lower energy of the emission maximum.

The luminescence of pure structures is dominated by two bands centred at 2.6 eV and 2.4 eV, associated with self-activated ZnS emission and vacancy states, respectively. Emission at 2.4 eV shows a phosphorescent behaviour.

In the cathodoluminescence of ZnS:Al system, two competitive emissions are observed. The first one is the band edge emission around 3.7 eV and the second one is a defect-related emission at 2.4 eV. The effect of Al on the luminescence is to increase the relative intensity of the near band edge emission with respect to the defect related emissions. A red shift of the band-edge emission for higher Al contents is observed. This effect may be associated either with a gap renormalization effect or with the presence of shallow states. Another defect band at 2.7 eV is observed, associated with a complex defect formed by a V_{Zn} and a Al_{Zn} (A centre).

In the ZnS:Ga system two main effects of Ga on the luminescence properties are observed. In pyramids and diamonds, the luminescence is mainly influenced by the presence of Ga. The emission is dominated by a band with maximum at 2.8 eV at room temperature. This band has at least two components: one at 2.4 eV that can be associated with zinc vacancies as in the pure material, and another in the violet range, at 3.0 eV, which is related to defects introduced by Ga (Ga_{Zn} or $V_{Zn}-Ga_{Zn}$). In elongated structures (pencils, plates and triangular cross-section wires), the major differences seem to be associated to the kind and polarity of face rather than to the Ga content. Positive polar faces (0001) show higher intensity of the Ga defect related band, so the dopant seems to be segregated to these faces.

In ZnS:In structures the luminescence exhibits a band in the orange-red region, centred at about 1.9 eV. It has been determined that this band consists of at least two components: one at 1.6 eV and the other at 2.0 eV. These components have different lifetimes and behaviour with temperature, being dominant the component at 2.0 eV for higher In amounts. These changes may arise from differences in defect structure of ribbons, swords and nanoplates, associated with different exposed surfaces and dopant incorporation.

Capítulo 8. Conclusiones

- Regarding applications, the morphology of the nanoplates of ZnS:In makes them good candidates for applications in which a high surface-to-volume is important. This is the case of gas sensing. We have studied the response of these structures to NH_3 exposition. Although the response time is pretty slow, its good sensitivity makes them interesting for this application. Therefore, the measurements done in this work are a good starting point for optimizing the properties of nanoplates in future research.
- ZnS has a refractive index high enough to allow the use of the structures as light guides and as resonant optical cavities or micro-resonators.

Thanks to the diversity of morphologies of doped micro- and nanostructures, it has been possible to analyse a great variety of resonant modes in optical cavities. In ZnS:In structures Fabry-Pérot modes have been observed in all dimensions of ribbons, and in swords and nanoplates. In plates the observation of Whispering Gallery (WG) modes has also been possible. Likewise, WG modes appear in the resonant cavities of triangular and hexagonal section formed inside wires and pencils of ZnS:Ga. The position of the resonance maxima and the values of the refractive index indicate a good agreement of the experimental results with the theoretical model for Fabry-Pérot and Whispering Gallery modes. To our knowledge, it is the first time that resonant modes in the visible region have been studied in doped ZnS.

The results obtained in ZnS:Ga wires with triangular section are of particular interest, because WG resonant modes appear very well defined and are quite narrow. It has been observed that modes with higher number of reflections are mainly polarized in a direction perpendicular to the cavity, while the modes with fewer reflections are mainly polarized in the parallel direction. This indicates that the perpendicular components have a higher reflectivity than parallel ones.

Finally, in these ZnS:Ga wires an increase of the intensity and a width reduction of resonant peaks with the excitation power has been found, which

means that a lasing effect is happening. So these wires are good candidates for making lasers.

Bibliografía

- [1] B. Ray; *II–VI Compounds*. Pergamon Press (1969).
- [2] Z. L. Wang «Nanostructures of zinc oxide», *Mater. Today* **7**, 26-33 (2004).
- [3] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando y D. Golberg «ZnS nanostructures: From synthesis to applications», *Prog. Mater. Sci.* **56**, 175-287 (2011).
- [4] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim y H. Yan «One–Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications», *Adv. Mater.* **15**, 353-389 (2003).
- [5] J. Jie, W. Zhang, I. Bello, C.-S. Lee y S.-T. Lee «One–dimensional II–VI nanostructures: Synthesis, properties and optoelectronic applications», *Nano Today* **5**, 313-336 (2010).
- [6] M. I. B. Utama, J. Zhang, R. Chen, X. Xu, D. Li, H. Sun y Q. Xiong «Synthesis and optical properties of II–VI 1D nanostructures», *Nanoscale* **4**, 1422-1435 (2012).
- [7] Y. Marfaing «Fundamental studies on compensation mechanisms in II–VI compounds», *J. Cryst. Growth* **161**, 205-213 (1996).
- [8] P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens y D. Poelman «Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future», *Materials* **3**, 2834-2883 (2010).
- [9] T. Sidot «Recherches sur la cristallisation de quelque sulphures métalliques et sur les propriétés de la blende hexagonale», *Comptes Rend. Ac. Sci.* **62**, 999-1001 (1866).
- [10] C. C. Klick y J. H. Schulman «Luminescence in Solids», *Solid State Phys.* **5**, 97-172 (1957).

BIBLIOGRAFÍA

- [11] R. C. Sharma e Y. A. Chang «The Zn–S (Sulfur–Zinc) system», *J. Phase Equilib.* **17**, 261-266 (1996).
- [12] K. Era, S. Shionoya e Y. Washizawa «Mechanism of broad-band luminescences in ZnS phosphors – I. Spectrum shift during decay and with excitation intensity», *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1827-1841 (1968).
- [13] S. Shionoya «Review of luminescence in II–VI compounds», *J. Lumin.* **1,2**, 17-38 (1970).
- [14] P. Jaszczyń-Kopec y B. Lambert «Red luminescence of ZnS:Fe crystals», *J. Lumin.* **10**, 243-260 (1975).
- [15] X. S. Fang, Y. Bando, G. Z. Shen, C. H. Ye, U. K. Gautam, P. M. F. J. Costa, C. Y. Zhi, C. C. Tang y D. Golberg «Ultrafine ZnS Nanobelts as Field Emitters», *Adv. Mater.* **19**, 2593-2596 (2007).
- [16] Z.-G. Chen, L. Cheng, H.-Y. Xu, J.-Z. Liu, J. Zou, T. Sekiguchi, G. Q. M. Lu y H.-M. Cheng «ZnS Branched Architectures as Optoelectronic Devices and Field Emitters», *Adv. Mater.* **22**, 2376-2380 (2010).
- [17] F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, Y. Li, F. Sun, S. H. Heo y S. O. Cho «Well-aligned zinc sulfide nanobelt arrays: Excellent field emitters», *Appl. Phys. Lett.* **89**, 231928 (2006).
- [18] K. Manzoor, S. R. Vadera, N. Kumar y T. R. N. Kutty «Multicolor electroluminescent devices using doped ZnS nanocrystals», *Appl. Phys. Lett.* **84**, 284-286 (2004).
- [19] D. Chen, F. Huang, G. Ren, D. Li, M. Zheng, Y. Wang y Z. Lin «ZnS nano-architectures: photocatalysis, deactivation and regeneration», *Nanoscale* **2**, 2062-2064 (2010).
- [20] M.-Y. Lu, M.-P. Lu, Y.-A. Chung, M.-J. Chen, Z. L. Wang y L.-J. Chen «Intercrossed Sheet-Like Ga-Doped ZnS Nanostructures with Superb Photocatalytic Activity and Photoresponse», *J. Phys. Chem. C* **113**, 12878-12882 (2009).
- [21] Q. Zhao, Y. Xie, Z. Zhang y X. Bai «Size-selective Synthesis of Zinc Sulfide Hierarchical Structures and Their Photocatalytic Activity», *Cryst. Growth Des.* **7**, 153-158 (2007).

-
- [22] X. Fang y col. «Single-Crystalline ZnS Nanobelts as Ultraviolet-Light Sensors», *Adv. Mater.* **21**, 2034-2039 (2009).
- [23] X. Fang, Y. Bando, M. Liao, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, Y. Koide y D. Golberg «An Efficient Way to Assemble ZnS Nanobelts as Ultraviolet-Light Sensors with Enhanced Photocurrent and Stability», *Adv. Funct. Mater.* **20**, 500-508 (2010).
- [24] X. Wang, Z. Xie, H. Huang, Z. Liu, D. Chen y G. Shen «Gas sensors, thermistor and photodetector based on ZnS nanowires», *J. Mater. Chem.* **22**, 6845-6850 (2012).
- [25] R. Xing, Y. Xue, X. Liu, B. Liu, B. Miao, W. Kang y S. Liu «Mesoporous ZnS hierarchical nanostructures: facile synthesis, growth mechanism and application in gas sensing», *CrystEngComm* **14**, 8044-8048 (2012).
- [26] S. Park, S. An, H. Ko, S. Lee y C. Lee «Synthesis, structure, and UV-enhanced gas sensing properties of Au-functionalized ZnS nanowires», *Sensors and Actuators B: Chemical* **188**, 1270-1276 (2013).
- [27] S. Park, S. An, Y. Mun y C. Lee «UV-activated gas sensing properties of ZnS nanorods functionalized with Pd», *Current Applied Physics* **14**, **Supplement 1**, S57-S62 (2014).
- [28] Z.-G. Chen, J. Zou, G. Liu, H. F. Lu, F. Li, G. Q. Lu y H. M. Cheng «Silicon-induced oriented ZnS nanobelts for hydrogen sensitivity», *Nanotechnology* **19**, 055710 (2008).
- [29] J. H. He, Y. Y. Zhang, J. Liu, D. Moore, G. Bao y Z. L. Wang «ZnS/Silica Nanocable Field Effect Transistors as Biological and Chemical Nanosensors», *J. Phys. Chem. C* **111**, 12152-12156 (2007).
- [30] Y. He, H.-F. Wang y X.-P. Yan «Exploring Mn-Doped ZnS Quantum Dots for the Room-Temperature Phosphorescence Detection of Enoxacin in Biological Fluids», *Anal. Chem.* **80**, 3832-3837 (2008).
- [31] J. A. Zapien, Y. Jiang, X. M. Meng, W. Chen, F. C. K. Au, Y. Lifshitz y S. T. Lee «Room-temperature single nanoribbon lasers», *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1189-1191 (2004).

BIBLIOGRAFÍA

- [32] J. X. Ding, J. Zapien, W. Chen, Y. Lifshitz, S.-T. Lee y X. Meng «Lasing in ZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2361-2363 (2004).
- [33] M.-Y. Lu, J. Song, M.-P. Lu, C.-Y. Lee, L.-J. Chen y Z. L. Wang «ZnO–ZnS Heterojunction and ZnS Nanowire Arrays for Electricity Generation», *ACS Nano* **3**, 357-362 (2009).
- [34] T. Zhai, Z. Gu, Y. Ma, W. Yang, L. Zhao y J. Yao «Synthesis of ordered ZnS nanotubes by MOCVD–template method», *Mater. Chem. Phys.* **100**, 281-284 (2006).
- [35] X.-P. Shen, M. Han, J.-M. Hong, Z. Xue y Z. Xu «Template–Based CVD Synthesis of ZnS Nanotube Arrays», *Chem. Vapor Depos.* **11**, 250-253 (2005).
- [36] J. Hu, G. Wang, C. Guo, D. Li, L. Zhang y J. Zhao «Au–catalyst growth and photoluminescence of zinc–blende and wurtzite ZnS nanobelts via chemical vapor deposition», *J. Lumin.* **122–123**, 172-175 (2007).
- [37] S. Chan, S. Lok, G. Wang, Y. Cai, N. Wang, K. Wong e I. Sou «MBE–Grown Cubic ZnS Nanowires», *J. Electron. Mater.* **37**, 1433-1437 (2008).
- [38] X.-J. Xu, G.-T. Fei, W.-H. Yu, X.-W. Wang, L. Chen y L.-D. Zhang «Preparation and formation mechanism of ZnS semiconductor nanowires made by the electrochemical deposition method», *Nanotechnology* **17**, 426 (2006).
- [39] M. V. Limaye, S. Gokhale, S. A. Acharya y S. K. Kulkarni «Template–free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation», *Nanotechnology* **19**, 415602 (2008).
- [40] C. Borchers, D. Stichtenoth, S. Müller, D. Schwen y C. Ronning «Catalyst–nanostructure interaction and growth of ZnS nanobelts», *Nanotechnology* **17**, 1067 (2006).
- [41] D. Moore, J. R. Morber, R. L. Snyder y Z. L. Wang «Growth of Ultralong ZnS/SiO₂ Core–Shell Nanowires by Volume and Surface Diffusion VLS Process», *J. Phys. Chem. C* **112**, 2895-2903 (2008).

-
- [42] Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, G. Wang y X. Peng «Catalytic growth and photoluminescence properties of semiconductor single-crystal ZnS nanowires», *Chem. Phys. Lett.* **357**, 314-318 (2002).
- [43] Y.-C. Zhu, Y. Bando y D.-F. Xue «Spontaneous growth and luminescence of zinc sulfide nanobelts», *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1769-1771 (2003).
- [44] B. Y. Geng, X. W. Liu, Q. B. Du, X. W. Wei y L. D. Zhang «Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires», *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163104 (2006).
- [45] S. Kar y S. Chaudhuri «Synthesis and optical properties of single and bicrystalline ZnS nanoribbons», *Chem. Phys. Lett.* **414**, 40-46 (2005).
- [46] N. Wang, Y. Cai y R. Zhang «Growth of nanowires», *Mater. Sci. Eng. R* **60**, 1-51 (2008).
- [47] L. Khomenkova, P. Fernández y J. Piqueras «ZnO Nanostructured Microspheres and Elongated Structures Grown by Thermal Treatment of ZnS Powder», *Cryst. Growth Des.* **7**, 836-839 (2007).
- [48] B. Alemán, P. Fernández y J. Piqueras «Dense vertical nanoplates arrays and nanobelts of indium doped ZnO grown by thermal treatment of ZnS-In₂O₃ powders», *J. Cryst. Growth* **312**, 3117-3121 (2010).
- [49] Y. Ortega, P. Fernández y J. Piqueras «Al doped ZnO nanoplate arrays and microbox structures grown by thermal deposition», *J. Appl. Phys.* **105**, 054315 (2009).
- [50] A. Urbietta, P. Fernández y J. Piqueras «Growth and luminescence properties of micro- and nanoneedles in sintered CdSe», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5968-5970 (2004).
- [51] I. López, A. D. Utrilla, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, A. Peche, J. Ramírez-Castellanos y J. M. González-Calbet «In-Doped Gallium Oxide Micro- and Nanostructures: Morphology, Structure, and Luminescence Properties», *J. Phys. Chem. C* **116**, 3935-3943 (2012).
- [52] J. Bartolome, A. Cremades y J. Piqueras «Thermal growth, luminescence and whispering gallery resonance modes of indium oxide microrods and microcrystals», *J. Mater. Chem. C* **1**, 6790-6799 (2013).

BIBLIOGRAFÍA

- [53] M. Vila, C. Díaz-Guerra y J. Piqueras « α -Bi₂O₃ microcrystals and microrods: Thermal synthesis, structural and luminescence properties», *J. Alloy. Compd.* **548**, 188-193 (2013).
- [54] X. Fang, Y. Bando, C. Ye, G. Shen y D. Golberg «Shape- and Size-controlled Growth of ZnS Nanostructures», *J. Phys. Chem. C* **111**, 8469-8474 (2007).
- [55] D. Moore y Z. L. Wang «Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures», *J. Mater. Chem.* **16**, 3898-3905 (2006).
- [56] C. Ma, D. Moore, J. Li y Z. Wang «Nanobelts, Nanocombs, and Nanowindmills of Wurtzite ZnS», *Adv. Mater.* **15**, 228-231 (2003).
- [57] G.-T. Zhou, X. Wang y J. C. Yu «A Low-Temperature and Mild Solvothermal Route to the Synthesis of Wurtzite-Type ZnS With Single-Crystalline Nanoplate-like Morphology», *Cryst. Growth Des.* **5**, 1761-1765 (2005).
- [58] J. S. Jang, C.-J. Yu, S. H. Choi, S. M. Ji, E. S. Kim y J. S. Lee «Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity», *J. Catal.* **254**, 144-155 (2008).
- [59] C. Lan, J. Gong, Y. Jiang, Y. Song y S. Yang «Controlled synthesis of ZnS nanocombs by self-evaporation using ZnS nanobelts as source and substrates», *CrystEngComm* **14**, 708-712 (2012).
- [60] D. Moore, Y. Ding y Z. L. Wang «Hierarchical Structured Nanohelices of ZnS», *Angew. Chem. Int. Edit.* **45**, 5150-5154 (2006).
- [61] J. Zhang, Y. Yang, F. Jiang, J. Li, B. Xu, X. Wang y S. Wang «Fabrication, structural characterization and photoluminescence of Q-1D semiconductor ZnS hierarchical nanostructures», *Nanotechnology* **17**, 2695 (2006).
- [62] D. Moore, C. Ronning, C. Ma y Z. L. Wang «Wurtzite ZnS nanosaws produced by polar surfaces», *Chem. Phys. Lett.* **385**, 8-11 (2004).
- [63] B. Y. Geng, L. D. Zhang, G. Z. Wang, T. Xie, Y. G. Zhang y G. W. Meng «Synthesis and photoluminescence properties of ZnMnS nanobelts», *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2157-2159 (2004).
- [64] S. Biswas, S. Kar y S. Chaudhuri «Optical and Magnetic Properties of Manganese-Incorporated Zinc Sulfide Nanorods Synthesized by a Solvothermal Process», *J. Phys. Chem. B* **109**, 17526-17530 (2005).

- [65] J. Liu, P. Yan, G. Yue, L. Kong, R. Zhuo y D. Qu «Synthesis of doped ZnS one-dimensional nanostructures via chemical vapor deposition», *Mater. Lett.* **60**, 3471-3476 (2006).
- [66] J. Cao, D. Han, B. Wang, L. Fan, H. Fu, M. Wei, B. Feng, X. Liu y J. Yang «Low temperature synthesis, photoluminescence, magnetic properties of the transition metal doped wurtzite ZnS nanowires», *J. Solid State Chem.* **200**, 317-322 (2013).
- [67] A. Datta, S. K. Panda y S. Chaudhuri «Phase transformation and optical properties of Cu-doped ZnS nanorods», *J. Solid State Chem.* **181**, 2332-2337 (2008).
- [68] G.-J. Lee, S. Anandan, S. J. Masten y J. J. Wu «Sonochemical Synthesis of Hollow Copper Doped Zinc Sulfide Nanostructures: Optical and Catalytic Properties for Visible Light Assisted Photosplitting of Water», *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 8766-8772 (2014).
- [69] S. Kumar y N. Verma «Effect of Ni-doping on optical and magnetic properties of solvothermally synthesized ZnS wurtzite nanorods», *J. Mater. Sci. Mater. El.* **25**, 785-790 (2014).
- [70] P. Yang, M. Lü, D. Xü, D. Yuan, J. Chang, G. Zhou y M. Pan «Strong green luminescence of Ni²⁺-doped ZnS nanocrystals», *Appl. Phys. A* **74**, 257-259 (2002).
- [71] S. Lee, Y. Shin, Y. Kim, S. Kim y S. Ju «Thermal quenching behavior of emission bands in Eu-doped ZnS nanowires», *J. Lumin.* **131**, 1336-1339 (2011).
- [72] B. Cheng y Z. Wang «Synthesis and Optical Properties of Europium-Doped ZnS: Long-Lasting Phosphorescence from Aligned Nanowires», *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1883-1890 (2005).
- [73] P. Jiang, J. Jie, Y. Yu, Z. Wang, C. Xie, X. Zhang, C. Wu, L. Wang, Z. Zhu y L. Luo «Aluminium-doped n-type ZnS nanowires as high-performance UV and humidity sensors», *J. Mater. Chem.* **22**, 6856-6861 (2012).
- [74] T. T. Nguyen, X. A. Trinh, L. H. Nguyen y T. H. Pham «Photoluminescence characteristics of as-synthesized and annealed ZnS:Cu,Al nanocrystals», *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotech.* **2**, 035008 (2011).

BIBLIOGRAFÍA

- [75] M.-Y. Lu, H. C. Hsu y L.-J. Chen «Preparation and Cathodoluminescence Properties of Ga-Doped ZnS Nanowalls», *Adv. Sci. Tech.* **51**, 48-53 (2006).
- [76] Y.-C. Chen, C.-H. Wang, H.-Y. Lin, B.-H. Li, W.-T. Chen y C.-P. Liu «Growth of Ga-doped ZnS nanowires constructed by self-assembled hexagonal platelets with excellent photocatalytic properties», *Nanotechnology* **21**, 455604 (2010).
- [77] Y.-C. Chen, C.-H. Wang, W.-T. Chen, B.-H. Li, L.-W. Tu y C.-P. Liu «Undoped and Ga-doped hexagonal platelet interconnected ZnS nanowires: Cathodoluminescence and metal-semiconductor electron transport transition», *Scripta Mater.* **64**, 761-764 (2011).
- [78] Y. Yu, Y. Jiang, K. Zheng, Z. Zhu, X. Lan, Y. Zhang, Y. Zhang y X. Xuan «Ultralow-voltage and high gain photoconductor based on ZnS:Ga nanoribbons for the detection of low-intensity ultraviolet light», *J. Mater. Chem. C* **2**, 3583-3588 (2014).
- [79] T. Guo, Y. Chen, L. Liu, Y. Cheng, X. Zhang, B. Ma y M. Wei «Homo-epitaxial growth and photoluminescence of self-assembled In-doped ZnS nanowire bundles», *Crystal Research and Technology* **47**, 449-454 (2012).
- [80] M. Aballe y col. *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Editorial Rueda (1996).
- [81] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Science (2003).
- [82] K Kanaya y S Okayama «Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets», *J. Phys. D Appl. Phys.* **5**, 43 (1972).
- [83] A. J. Wilkinson y P. B. Hirsch «Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials», *Micron* **28**, 279-308 (1997).
- [84] F. Humphreys «Review Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction», *J. Mater. Sci.* **36**, 3833-3854 (2001).
- [85] W. Zhou y Z. L. Wang (Eds.); *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*. Springer (2007).

-
- [86] S. I. Maximenko, L. Mazeina, Y. N. Picard, J. A. Freitas, V. M. Bermudez y S. M. Prokes «Cathodoluminescence Studies of the Inhomogeneities in Sn-doped Ga₂O₃ Nanowires», *Nano Lett.* **9**, 3245-3251 (2009).
- [87] S. Prihodko, S. Sitzman, V. Gambino y S. Kodambaka «In situ electron backscattered diffraction of individual GaAs nanowires», *Ultramicroscopy* **109**, 133-138 (2008).
- [88] D. Dingley «Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy», *J. Microsc.* **213**, 214-224 (2004).
- [89] B. G. Yacobi y D. B. Holt «Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors», *J. Appl. Phys.* **59**, R1-R24 (1986).
- [90] V. I. Petrov «Cathodoluminescence Scanning Microscopy», *Phys. Status Solidi A* **133**, 189-230 (1992).
- [91] J. I. Pankove; *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, Inc. (1971).
- [92] D. B. Holt y E. Napchan «Quantitation of SEM EBIC and CL signals using Monte Carlo electron-trajectory simulations», *Scanning* **16**, 78-86 (1994).
- [93] G. Panin y E. Yakimov «REBIC-SEM characterisation of compound semiconductors», *Semicond. Sci. Tech.* **7**, A150 (1992).
- [94] D. B. Holt «The remote electron beam-induced current analysis of grain boundaries in semiconducting and semi-insulating materials», *Scanning* **22**, 28-51 (2000).
- [95] L. Reimer; *Transmission Electron Microscopy. Physics of the Image Formation and Microanalysis*. Springer Verlag (1983).
- [96] B. Schrader; *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. Ed. VCH (1995).
- [97] G. Gouadec y P. Colomban «Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties», *Prog. Cryst. Growth Ch.* **53**, 1-56 (2007).

BIBLIOGRAFÍA

- [98] P. Y. Yu y M. Cardona; *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties..* Springer (2010).
- [99] B. Robert «Resonance Raman spectroscopy», *Photosynth. Res.* **101**, 147-155 (2009).
- [100] J. F. Scott, R. C. C. Leite y T. C. Damen «Resonant Raman Effect in Semiconductors», *Phys. Rev.* **188**, 1285-1290 (1969).
- [101] J. Scott, T. Damen, W. Silfvast, R. Leite y L. Cheesman «Resonant Raman scattering in ZnS and ZnSe with the cadmium laser», *Opt. Commun.* **1**, 397-399 (1970).
- [102] R. M. Martin y C. M. Varma «Cascade Theory of Inelastic Scattering of Light», *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1241-1244 (1971).
- [103] «Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors», *Mater. Sci. Eng. R* **18**, 99-399 (1997).
- [104] Y.-C. Zhu, Y. Bando y L.-W. Yin «Design and Fabrication of BN–Sheathed ZnS Nanoarchitectures», *Adv. Mater.* **16**, 331-334 (2004).
- [105] Y.-F. Lin, Y.-J. Hsu, S.-Y. Lu y W.-S. Chiang «One–step formation of core–shell sulfide–oxide nanorod arrays from a single precursor», *Nanotechnology* **17**, 4773 (2006).
- [106] K. Wang, J. J. Chen, Z. M. Zeng, J. Tarr, W. L. Zhou, Y. Zhang, Y. F. Yan, C. S. Jiang, J. Pern y A. Mascarenhas «Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shell nanowire arrays», *Appl. Phys. Lett.* **96**, 123105 (2010).
- [107] S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray y B. R. Ratna «Size–induced transition–temperature reduction in nanoparticles of ZnS», *Phys. Rev. B* **60**, 9191-9193 (1999).
- [108] S. Li, J. Lian y Q. Jiang «Modeling size and surface effects on ZnS phase selection», *Chem. Phys. Lett.* **455**, 202-206 (2008).
- [109] Y. Hao, G. Meng, Z. L. Wang, C. Ye y L. Zhang «Periodically Twinned Nanowires and Polytypic Nanobelts of ZnS: The Role of Mass Diffusion in Vapor–Liquid–Solid Growth», *Nano Lett.* **6**, 1650-1655 (2006).

-
- [110] Z. L. Wang «Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications», *J. Phys. Condens. Mat.* **16**, R829-R858 (2004).
- [111] Q. Xiong, J. Wang, O. Reese, L. C. Lew Yan Voon y P. C. Eklund «Raman Scattering from Surface Phonons in Rectangular Cross-sectional w-ZnS Nanowires», *Nano Lett.* **4**, 1991-1996 (2004).
- [112] O. Brafman y S. S. Mitra «Raman Effect in Wurtzite- and Zinc-Blende-Type ZnS Single Crystals», *Phys. Rev.* **171**, 931-934 (1968).
- [113] J. Schneider y R. D. Kirby «Raman Scattering from ZnS Polytypes», *Phys. Rev. B* **6**, 1290-1294 (1972).
- [114] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky y R. A. Evarestov «Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN», *Phys. Rev. B* **58**, 12899-12907 (1998).
- [115] M. Lin, T. Sudhiranjan, C. Boothroyd y K. P. Loh «Influence of Au catalyst on the growth of ZnS nanowires», *Chem. Phys. Lett.* **400**, 175-178 (2004).
- [116] T. Zhai, Z. Gu, H. Fu, Y. Ma y J. Yao «Synthesis of Single-Crystal ZnS Nanoawls via Two-Step Pressure-Controlled Vapor-Phase Deposition and Their Optical Properties», *Cryst. Growth Des.* **7**, 1388-1392 (2007).
- [117] C. A. Arguello, D. L. Rousseau y S. P. S. Porto «First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals», *Phys. Rev.* **181**, 1351-1363 (1969).
- [118] J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter y B. A. Weinstein «Raman scattering in β -ZnS», *Phys. Rev. B* **69**, 014301 (2004).
- [119] W. G. Nilsen «Raman Spectrum of Cubic ZnS», *Phys. Rev.* **182**, 838-850 (1969).
- [120] Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li y P. K. Chu «Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS», *J. Appl. Phys.* **106**, 123505 (2009).
- [121] V. V. Zalamai, V. V. Ursaki, E. V. Rusu, P. Arabadji, I. M. Tiginyanu y L. Sirbu «Photoluminescence and resonant Raman scattering in highly conductive ZnO layers», *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5168-5170 (2004).

BIBLIOGRAFÍA

- [122] V. V. Ursaki, I. M. Tiginyanu, V. V. Zalamai, E. V. Rusu, G. A. Emelchenko, V. M. Masalov y E. N. Samarov «Multiphonon resonant Raman scattering in ZnO crystals and nanostructured layers», *Phys. Rev. B* **70**, 155204 (2004).
- [123] H. M. Fan, X. F. Fan, Z. H. Ni, Z. X. Shen, Y. P. Feng y B. S. Zou «Orientation-Dependent Raman Spectroscopy of Single Wurtzite CdS Nanowires», *J. Phys. Chem. C* **112**, 1865-1870 (2008).
- [124] C. Bellabarba, J. González y C. Rincón «Optical-absorption spectrum near the exciton band edge in CuGaS₂ at 5 K», *Phys. Rev. B* **53**, 7792-7796 (1996).
- [125] D. Denzler, M. Olschewski y K. Sattler «Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals», *J. Appl. Phys.* **84**, 2841-2845 (1998).
- [126] J. Cao, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, D. Wang, M. Wei, Y. Wang, Y. Liu, M. Gao y X. Liu «Growth mechanism and blue shift of Mn²⁺ luminescence for wurtzite ZnS:Mn²⁺ nanowires», *J. Phys. D Appl. Phys.* **43**, 075403 (2010).
- [127] D. Yuanyuan, J. Wanqi y L. Huanyong «Synthesis of ZnS whiskers and their photoluminescence properties», *J. Semicond.* **30**, 083005 (2009).
- [128] J. W. Allen «Spectroscopy of lattice defects in tetrahedral II-VI compounds», *Semicond. Sci. Tech.* **10**, 1049 (1995).
- [129] Q. Li y C. Wang «Fabrication of wurtzite ZnS nanobelts via simple thermal evaporation», *Appl. Phys. Lett.* **83**, 359-361 (2003).
- [130] S. Lee, D. Song, D. Kim, J. Lee, S. Kim, I. Y. Park e Y. D. Choi «Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS:Cu nanocrystals», *Mater. Lett.* **58**, 342-346 (2004).
- [131] T. Mitsui, N. Yamamoto, T. Tadokoro y S. Ohta «Cathodoluminescence image of defects and luminescence centers in ZnS/GaAs(100)», *J. Appl. Phys.* **80**, 6972-6979 (1996).
- [132] H. Chen, Y. Hu y X. Zeng «Green photoluminescence mechanism in ZnS nanostructures», *J. Mater. Sci.* **46**, 2715-2719 (2011).

-
- [133] C. Ye, X. Fang, G. Li y L. Zhang «Origin of the green photoluminescence from zinc sulfide nanobelts», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3035-3037 (2004).
- [134] J. Zheng y J. W. Allen «Photocapacitance studies of deep levels in zinc sulphide», *Semicond. Sci. Tech.* **5**, 1013 (1990).
- [135] S. Radhu y C. Vijayan «Observation of red emission in wurtzite ZnS nanoparticles and the investigation of phonon modes by Raman spectroscopy», *Mater. Chem. Phys.* **129**, 1132-1137 (2011).
- [136] A. Urbieto, P. Fernández, J. Piqueras y V. Muñoz «Scanning electron microscopy study of twins in ZnSe single crystals grown by solid-phase recrystallization», *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 130-133 (2001).
- [137] J. Cutter, G. Russell y J. Woods «The growth and defect structure of single crystals of zinc selenide and zinc sulpho-selenide», *J. Cryst. Growth* **32**, 179-188 (1976).
- [138] T. Hoshina y H. Kawai «Luminescence Excitation Spectra and Their Exciton Structures of ZnS Phosphors. I. Mn, (Cu, Al), (Ag, Al) and (Au, Al) Doped Phosphors», *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 267 (1980).
- [139] J. E. Nicholls, J. J. Davies, B. C. Cavenett, J. R. James y D. J. Dunstan «Spin-dependent donor-acceptor pair recombination in ZnS crystals showing the self-activated emission», *J. Phys. C Solid State* **12**, 361 (1979).
- [140] T. Hoshina y H. Kawai «Luminescence Excitation Spectra and Their Exciton Structures of ZnS Phosphors. II. Al and Te Doped Phosphors», *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 279-287 (1980).
- [141] M. Kitagawa, Y. Tomomura, A. Suzuki y S. Nakajima «Homoepitaxial growth of low-resistivity-Al-doped ZnS single crystal films by molecular beam epitaxy», *J. Cryst. Growth* **95**, 509-511 (1989).
- [142] P. Prathap, N. Revathi, Y. Subbaiah, K. R. Reddy y R. Miles «Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films», *Solid State Sci.* **11**, 224-232 (2009).
- [143] D. A. Reddy, C. Liu, R. Vijayalakshmi y B. Reddy «Effect of Al doping on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnS nanoparticles», *J. Alloy. Compd.* **582**, 257-264 (2014).

BIBLIOGRAFÍA

- [144] B. Alemán, Y. Ortega, J. A. García, P. Fernández y J. Piqueras «Fe solubility, growth mechanism, and luminescence of Fe doped ZnO nanowires and nanorods grown by evaporation–deposition», *J. Appl. Phys.* **110**, 014317 (2011).
- [145] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy y D. J. Norris «Doping semiconductor nanocrystals», *Nature* **436**, 91-94 (2005).
- [146] C. A. Feigl, A. S. Barnard y S. P. Russo «Size– and shape–dependent phase transformations in wurtzite ZnS nanostructures», *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9871-9879 (2012).
- [147] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zheng, R. Zhang e Y. Shi «Fermi–level band filling and band–gap renormalization in Ga–doped ZnO», *Appl. Phys. Lett.* **86**, 192111 (2005).
- [148] H. Matsui, C.-N. Xu, Y. Liu y H. Tateyama «Origin of mechanoluminescence from Mn–activated ZnAl₂O₄: Triboelectricity–induced electroluminescence», *Phys. Rev. B* **69**, 235109 (2004).
- [149] V. Singh, R. Chakradhar, J. Rao y H.-Y. Kwak «EPR and photoluminescence properties of combustion–synthesized ZnAl₂O₄:Cr³⁺ phosphors», *J. Mater. Sci.* **46**, 2331-2337 (2011).
- [150] G. Neumark «Defects in wide band gap II–VI crystals», *Mater. Sci. Eng. R* **21**, iii-46 (1997).
- [151] D. Holt, B. Raza y A. Wojcik «EBIC studies of grain boundaries», *Mater. Sci. Eng. B* **42**, 14-23 (1996).
- [152] M. H. Zaldivar, P. Fernández y J. Piqueras «Study of growth hillocks in GaN:Si films by electron beam induced current imaging», *J. Appl. Phys.* **90**, 1058-1060 (2001).
- [153] E. F. Apple y F. E. Williams «Associated Donor–Acceptor Luminescent Centers in Zinc Sulphide Phosphors», *J. Electrochem. Soc.* **106**, 224-230 (1959).
- [154] W. van Gool, A. P. Cleiren y H. J. M. Heijligers «Fluorescence of some activated ZnS phosphors», *Philips Res. Rep.* **15**, 254-274 (1960).

-
- [155] Y. Bacherikov, N. Kitsyuk, S. Optasyuk y A. Stadnik «The effect of pressing on the luminescent properties of ZnS:Ga powders», *Semiconductors* **39**, 296-299 (2005).
- [156] J. J. Davies y J. E. Nicholls «Optically detected magnetic resonance of a self-activated emission at 1.94 eV in gallium-doped zinc sulphide», *J. Phys. C Solid State* **12**, 3329 (1979).
- [157] J. J. Davies y J. E. Nicholls «Optically detected magnetic resonance of strongly coupled donor-acceptor pairs in ZnS», *J. Phys. C Solid State* **15**, 5321 (1982).
- [158] C.-S. Yoon, F. D. Medina, L. Martinez, T.-Y. Park, M.-S. Jin y W.-T. Kim «Blue photoluminescence of α -Ga₂S₃ and α -Ga₂S₃:Fe²⁺ single crystals», *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1947-1949 (2003).
- [159] Y. Osip'yan, V. Petrenko, A. Zaretskii y R. Whitworth «Properties of II-VI semiconductors associated with moving dislocations», *Adv. Phys.* **35**, 115-188 (1986).
- [160] J. A. García, P. Fernández, A. Remón, J. Piqueras, V. Muñoz y R. Triboulet «Cathodoluminescence and photoluminescence study of plastically deformed ZnTe bulk single crystals», *Semicond. Sci. Tech.* **16**, 289 (2001).
- [161] C. Díaz-Guerra, U. Pal, P. Fernández y J. Piqueras «Deep Level Cathodoluminescence in Deformed CdTe Crystals», *Phys. Status Solidi A* **147**, 75-80 (1995).
- [162] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido y N. Sakagami «Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization», *J. Cryst. Growth* **214-215**, 72-76 (2000).
- [163] A. Urbieto, P. Fernández, J. Piqueras, C. Hardalov y T. Sekiguchi «Cathodoluminescence microscopy of hydrothermal and flux grown ZnO single crystals», *J. Phys. D Appl. Phys.* **34**, 2945 (2001).
- [164] A. Urbieto, P. Fernández, J. Piqueras y V. Muñoz «Scanning electron microscopy characterization of ZnSe single crystals grown by solid-phase recrystallization», *Mater. Sci. Eng. B* **78**, 105-108 (2000).
- [165] A. Ingale y K. C. Rustagi «Raman spectra of semiconductor nanoparticles: Disorder-activated phonons», *Phys. Rev. B* **58**, 7197-7204 (1998).

BIBLIOGRAFÍA

- [166] H. Koelmans «Association and dissociation of centres in luminescent ZnS–In», *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 69-79 (1960).
- [167] Y. Mita «Emission Centres in Indium–Activated Zinc Sulphide Crystals», *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1739-1743 (1963).
- [168] J. E. Nicholls y J. J. Davies «An optically–detected magnetic resonance investigation of recombination emission in indium doped zinc sulphide», *J. Phys. C Solid State* **13**, 2393 (1980).
- [169] B. Maiti, P. Gupta, A. Maiti, S. Chaudhuri y A. Pal «Surface morphology and optical properties of ZnS:In films», *Mater. Chem. Phys.* **39**, 167-173 (1995).
- [170] A. Béré y A. Serra «Atomic structures of twin boundaries in GaN», *Phys. Rev. B* **68**, 033305 (2003).
- [171] J. Wen, J. Lao, D. Wang, T. Kyaw, Y. Foo y Z. Ren «Self–assembly of semiconducting oxide nanowires, nanorods, and nanoribbons», *Chem. Phys. Lett.* **372**, 717-722 (2003).
- [172] B. Alemán, P. Hidalgo, P. Fernández y J. Piqueras «Thermal growth and cathodoluminescence of Bi doped ZnO nanowires and rods», *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 225101 (2009).
- [173] J. H. Jefferson, W. E. Hagston y H. H. Sutherland «Theory of the transition energies and radiative lifetimes of isolated near–neighbour donor–acceptor pairs», *J. Phys. C Solid State* **8**, 3457 (1975).
- [174] Consejería de Sanidad de la Región de Murcia.
<https://www.murciasalud.es/recursos/ficheros/98260–Amoniaco.pdf>.
- [175] K. J. Vahala «Optical microcavities», *Nature* **424**, 839-846 (2003).
- [176] A. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech y F. P. Laussy; *Microcavities*. Clarendon Press – Oxford (2006).
- [177] H. Yokoyama, K. Nishi, T. Anan, H. Yamada, S. D. Brorson y E. P. Ippen «Enhanced spontaneous emission from GaAs quantum wells in monolithic microcavities», *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2814-2816 (1990).

-
- [178] S. M. Spillane, T. J. Kippenberg y K. J. Vahala «Ultralow-threshold Raman laser using a spherical dielectric microcavity», *Nature* **415**, 621-623 (2002).
- [179] V. Mulloni y L. Pavesi «Porous silicon microcavities as optical chemical sensors», *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2523-2525 (2000).
- [180] F. Vollmer, D. Braun, A. Libchaber, M. Khoshshima, I. Teraoka y S. Arnold «Protein detection by optical shift of a resonant microcavity», *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4057-4059 (2002).
- [181] E. Chow, A. Grot, L. W. Mirkarimi, M. Sigalas y G. Girolami «Ultra-compact biochemical sensor built with two-dimensional photoniccrystal microcavity», *Opt. Lett.* **29**, 1093-1095 (2004).
- [182] T. Ioppolo, M. Kozhevnikov, V. Stepaniuk, M. V. Ötügen y V. Shevrev «Micro-optical force sensor concept based on whispering gallery mode resonators», *Appl. Opt.* **47**, 3009-3014 (2008).
- [183] C.-H. Dong, L. He, Y.-F. Xiao, V. R. Gaddam, S. K. Ozdemir, Z.-F. Han, G.-C. Guo y L. Yang «Fabrication of high-Q polydimethylsiloxane optical microspheres for thermal sensing», *Appl. Phys. Lett.* **94**, 231119 (2009).
- [184] S. Suzuki, Y. Hatakeyama, Y. Kokubun y S. T. Chu «Precise Control of Wavelength Channel Spacing of Microring Resonator Add-Drop Filter Array», *J. Lightwave Technol.* **20**, 745-750 (2002).
- [185] T. Barwicz, M. A. Popović, P. Rakich, M. Watts, H. Haus, E. Ippen y H. Smith «Microring-resonator-based add-drop filters in SiN: fabrication and analysis», *Opt. Express* **12**, 1437-1442 (2004).
- [186] M. A. Popović, T. Barwicz, M. R. Watts, P. T. Rakich, L. Socci, E. P. Ippen, F. X. Kärtner y H. I. Smith «Multistage high-order microring-resonator add-drop filters», *Opt. Lett.* **31**, 2571-2573 (2006).
- [187] T. M. Bieniewski y S. J. Czyzak «Refractive Indexes of Single Hexagonal ZnS and CdS Crystals», *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 496-497 (1963).
- [188] P. Fernández, A. Remón, J. García, J. Llopis y J. Piqueras «Localized luminescence in ZnO:Mn ceramics», *Appl. Phys. A* **46**, 1-3 (1988).
- [189] M. Born y E. Wolf; *Principles of Optics*. Cambridge University Press (1980).

BIBLIOGRAFÍA

- [190] H. H. Li «Refractive Index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and Its Wavelength and Temperature Derivatives», *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, 103-150 (1984).
- [191] H. Yan, J. Johnson, M. Law, R. He, K. Knutsen, J. McKinney, J. Pham, R. Saykally y P. Yang «ZnO Nanoribbon Microcavity Lasers», *Adv. Mater.* **15**, 1907-1911 (2003).
- [192] D. Wang, H. W. Seo, C.-C. Tin, M. Bozack, J. Williams, M. Park e Y. Tzeng «Lasing in whispering gallery mode in ZnO nanonails», *J. Appl. Phys.* **99**, 093112 (2006).
- [193] C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz y M. Grundmann «Whispering gallery mode lasing in zinc oxide microwires», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 241102 (2008).
- [194] X. Zhang, X. Zhang, J. Xu, X. Shan, J. Xu y D. Yu «Whispering gallery modes in single triangular ZnO nanorods», *Opt. Lett.* **34**, 2533-2535 (2009).
- [195] J. Liu, S. Lee, Y. H. Ahn, J.-Y. Park, K. H. Koh y K. H. Park «Identification of dispersion-dependent hexagonal cavity modes of an individual ZnO nanonail», *Appl. Phys. Lett.* **92**, 263102 (2008).
- [196] I. S. Grudinin, V. S. Ilchenko y L. Maleki «Ultrahigh optical Q factors of crystalline resonators in the linear regime», *Phys. Rev. A* **74**, 063806 (2006).
- [197] G. Dai, Y. Zhang, R. Liu, Q. Wan, Q. Zhang, A. Pan y B. Zou «Visible whispering-gallery modes in ZnO microwires with varied cross sections», *J. Appl. Phys.* **110**, 033101 (2011).
- [198] K. Vedam y T. A. Davis «Pressure Dependence of the Refractive Indices of the Hexagonal Crystals Beryl, α -CdS, α -ZnS, and ZnO», *Phys. Rev.* **181**, 1196-1201 (1969).

Complete summary

This summary is divided in five sections. The first one is a short introduction about the material in which this thesis is focused and the interest of studying the physical properties of its micro- and nanostructures. The objectives of this thesis are presented in the second section. In section 3, the experimental methods employed for synthesis and characterization are briefly described. The most relevant results are presented in section 4. Finally, the main conclusions are shown in section 5.

1. Introduction

The study of II-VI semiconductor nanostructures has attracted much attention due to the potential applications in several fields and to the possibility to obtain them in a great variety of morphologies. They are excellent candidates for optoelectronic devices due to their large direct band gap, chemical stability and large exciton binding energy among other properties [1,2]. In particular, ZnS has the highest band gap among all the II-VI compounds, in the UV range at 3.77 eV for the wurtzite phase, and has an exciton binding energy of 40 meV. Moreover, ZnS has a high refraction index, above 2, which makes it a good candidate for light guiding devices and resonant cavities. The study of ZnS based system is even more attractive considering the variability of the properties induced by doping process.

In the last few years, many works in pure ZnS micro- and nanostructures have been reported [3]. In order to explore the possibilities of this material, ZnS nanostructures have been obtained, by different growth methods, in simple morphologies as wires, ribbons and rods as well as in more complex arrangements as hierarchical structures, nanocombs and nanohelices. Many of the reported ZnS elongated structures have been grown by physical vapour deposition techniques

in a catalyst assisted vapour-liquid-solid process or by the vapour-solid catalyst free process [3].

In spite of the many works devoted to pure ZnS, less attention has been focused on the properties of doped ZnS structures. The most frequently used dopants are Mn, Cu, Ni or Eu, which change the optical, electrical and magnetic properties of the nanostructures. In this work we have chosen as dopants III-group elements, mainly for two reasons. First, an improvement of the electrical properties of ZnS is expected. Second, because they have been traditionally used as co-activators with Au, Cu and Ag to modify the luminescence properties of ZnS [4]. Despite of the potential interest of studying the properties of micro- and nanostructures of ZnS doped with Al, Ga or In, few works have been done about these systems [5-10], and the luminescence properties have been briefly studied.

2. Objectives

The main goals of this thesis are the growth of ZnS micro- and nanostructures by a vapour-solid method, and the study of the effect of doping on their physical properties. The possibility to use the structures obtained in gas sensing, light guides and resonant micro-cavities will be explored.

For the achievement of the first objective it was necessary to control the growth process of ZnS based micro- and nanostructures, analysing the influence of thermal conditions and doping on the morphology.

A complete characterization has been accomplished by means of a variety of techniques. The main group of techniques used are based on different scanning electron microscopy (SEM) work modes: emissive mode, cathodoluminescence (CL), X-ray microanalysis (EDX), electron backscattered diffraction (EBSD) or electron beam induced current (REBIC). The structural studies have been completed with X-Ray Diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) measurements. Finally, some complementary techniques of optical characterization (raman spectroscopy, absorption spectroscopy and photoluminescence (PL)) has been employed.

The last objective was to confirm the suitability of the micro- and nanostructures obtained for applications: gas sensing, light guiding and optical micro-resonators.

3. *Experimental methods*

Pure and doped micro- and nanostructures of ZnS have been obtained by a vapor-solid (VS) growth method. The raw material is sublimated in a horizontal tube furnace where a pure N₂ atmosphere is maintained to avoid the oxidation of the material. ZnS in vapor phase is deposited on either ZnS or alumina substrate to form the structures. Different morphologies have been observed depending on the thermal treatment conditions and the incorporation of a dopant.

The morphology of the structures has been studied by SEM and TEM. TEM measurements have allowed us to obtain information about the defect structure. Phase characterization and crystal quality have been determined by means of XRD and raman measurements. Luminescent emission has been characterised with cathodoluminescence and photoluminescence. Finally, for studying the behaviour of the structures as light guides and optical micro-resonators, PL emission have been used.

4. *Results*

This section will be divided in 5 parts, thus maintaining the general structure of results sections in this thesis.

Micro- and nanostructures of pure ZnS. The main morphologies obtained in pure material are nanowires, nanoribbons and micro-rods. All the structures obtained are in wurtzite phase. The morphology depends on the deposition temperature, being higher for ribbons and rods than for wires. Wires and rods grow along [0001] direction, whereas in ribbons two different growth directions have been identified: [0001] and [10 $\bar{1}$ 0]. These two directions produce two types of ribbons: with smooth or saw-like edges. Typically in all these structures stacking faults are present, always perpendicular to [0001] direction. Luminescence measurements show that defect structure in wires, ribbons and rods is different. CL spectra of nanowires are usually dominated by a sky-blue band at 2.6 eV, associated with the self-activated emission of ZnS. On the other hand, spectra from ribbons and rods show a green band at 2.4 eV related to vacancy states.

Micro- and nanostructures of ZnS:Al. In ZnS:Al system mainly elongated structures have been obtained. The structures are in the wurtzite phase of ZnS

with [0001] growth direction. The strongest differences are observed to be related to the substrate and hence to the nucleation process. Structures in the micro-range are classified as micro-columns and micro-rods, differing in size, amount of Al incorporated and luminescence properties. In the nano-range we have obtained rods, needles and plates. Lateral faces belong to $\{10\bar{1}0\}$ and $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ planes, the pyramidal tips of the column-like structures terminate in $\{10\bar{1}3\}$ faces. Aluminum incorporation is in the range 0.4 - 4.0 at. %, though it is higher in the nano- than in the microstructures. The main changes observed in the CL spectra are the increase of the relative intensity of band edge emission, with respect the defect-related band, and a red shift of this band likely related to a gap renormalization effect due to an increase in the carrier density. From CL measurements, the incorporation of more Al to the structures partially compensates the native defect states around the planar faults, with the subsequent decrease of the defect emission. Charged planar defects are observed in the micro-columns.

Micro- and nanostructures of ZnS:Ga. In Ga doped system, the main factors controlling the morphology seems to be both the treatment temperature and the substrate. Structures grown on ZnS are pyramids and diamond-like crystals, with [0001] grown direction and lateral $\{10\bar{1}1\}$ faces. Structures grown on alumina are plates from which pencil-like and triangular cross-section wires evolve as the Ga content increases. Plates have $\{0001\}$ polar surfaces as the largest exposed facets, leading to a secondary growth due to the catalytic effect on the Zn^{2+} terminated plane. Pencil-like structures with $\{10\bar{1}0\}$ and $\{10\bar{1}1\}$ planes as lateral and tip facets, respectively, grow on hexagonal plates along [0001] direction. Triangular wires evolve from the rectangular plates, with $\{0001\}$ and $\{10\bar{1}1\}$ or $\{10\bar{1}3\}$ lateral facets. In pyramids and diamonds, the luminescent behaviour has been found to depend on the Ga incorporation, appearing a band at 3.0 eV, possibly related to a complex defect involving Ga. For plates, pencil-like and triangular wires the major differences seem to be associated to the kind and polarity of face rather than to the Ga content, showing a intensity of the Ga-defect related band the positive polar faces.

Micro- and nanostructures of ZnS:In. Main morphologies observed in ZnS:In system are nanoplates and hierarchical structures. However important

differences have been found as a function of In content, which is higher at the lower deposition temperatures. Regarding growth directions, ribbons grow along [0001] direction, whereas swords are formed by two crystals growing along $[10\bar{1}1]$ direction and separated by a twin. Hierarchical growth is attributed to a catalytic effect associated to the dopant ion. Hexagonal nanoplates, which are the structures with the higher In content, grow along the $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ directions. All In doped ZnS structures show an emission band in the orange-red region, at about 1.9 eV. This band, formed by at least two components at 1.6 eV and 2.0 eV, arises from In related defects.

The morphology of the ZnS:In nanoplates makes them good candidates for gas sensing applications. These nanoplates have been proved to be useful for gas sensing of NH_3 .

Light guiding and optical cavities phenomena. Light guiding behaviour has been studied in several structures. The material show a refractive index high enough to expect an efficient guiding behaviour. Besides the light guiding, the structures have been observed to act as optical micro-resonators. In ZnS:Ga and ZnS:In structures we have observed Fabry-Pérot and Whispering Gallery resonant modes, and the relation of dispersion of the refractive index of the structures have been calculated. The position of the resonance maxima and the values of the refractive index indicate a good agreement of the experimental results with the theoretical model for Fabry-Pérot and Whispering Gallery modes.

5. Conclusions

We have successfully grown micro and nanostructures of ZnS based system (pure and Al-, Ga- and In- doped) by vapour-solid (VS) method. We have determined the best treatment conditions for obtaining the structures in each of the systems studied. It has been possible to grow structures in a wide variety of morphologies, from wires, ribbons and rods to pyramids, pencils or triangular cross-section wires. By using the VS method the inclusion of a catalyst in the growth process is avoided, which prevents the alteration of ZnS properties, allowing us to determine the actual effect of doping.

Dopant incorporation to the ZnS lattice induces changes in the morphology and in the luminescence properties of the micro- and nanostructures. Different morphologies arise from changes in the growth direction and surface energy of the crystallographic planes, due to different size and charge state of the dopant atoms respect to the native atoms. These changes induce new shapes which are more favourable energetically. It has been observed that, as the ionic radius of the dopant atom increases, polar surfaces are more stable, with a change of the rapid growth direction from $[0001]$ to $[10\bar{1}0]$ and $[\bar{1}2\bar{1}0]$. It has been determined that the incorporation of the dopant does not have a negative impact in the crystal quality of ZnS. In fact, a reduction in the density of planar defects (stacking faults, twins) in the doped structures has been observed.

The addition of Al, Ga or In to the crystal lattice results in a change of the luminescence of ZnS. While pure ZnS has emissions in the blue-green region, the addition of Al, Ga, or In cause the appearance of emissions from the UV to orange range, allowing us to sweep the entire visible spectrum. The higher the atomic radius of the dopant, the lower energy of the emission maximum.

Regarding applications, ZnS:In nanoplates have shown a good behaviour for gas sensing. On the other hand, doped ZnS structures have a refractive index high enough to behave as light guides and as optical micro-resonators. Fabry-Pérot and Whispering Gallery modes have been observed in several microstructures. To our knowledge, it is the first time these modes have been studied in doped ZnS structures in the visible range.

References

- [1] J. Jie, W. Zhang, I. Bello, C.-S. Lee and S.-T. Lee, "One-dimensional II-VI nanostructures: Synthesis, properties and optoelectronic applications", *Nano Today* **5**, 313-336 (2010).
- [2] M. I. B. Utama, J. Zhang, R. Chen, X. Xu, D. Li, H. Sun and Q. Xiong, "Synthesis and optical properties of II-VI 1D nanostructures", *Nanoscale* **4**, 1422-1435 (2012).
- [3] X. Fang, T. Zhai, U. K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando and D. Golberg, "ZnS nanostructures: From synthesis to applications", *Progress in Materials Science* **56**, 175-287 (2011).

- [4] C. C. Klick and J. H. Schulman, "Luminescence in Solids", *Solid State Physics* **5** 97-172 (1957).
- [5] P. Jiang, J. Jie, Y. Yu, Z. Wang, C. Xie, X. Zhang, C. Wu, L. Wang, Z. Zhu and L. Luo "Aluminium-doped n-type ZnS nanowires as high-performance UV and humidity sensors", *J. Mater. Chem.* **22**, 6856-6861 (2012).
- [6] M.-Y. Lu, H. C. Hsu and L.-J. Chen, "Preparation and Cathodoluminescence Properties of Ga-Doped ZnS Nanowalls", *Advances in Science and Technology* **51**, 48-53 (2006).
- [7] Y.-C. Chen, C.-H. Wang, H.-Y. Lin, B.-H. Li, W.-T. Chen and C.-P. Liu, "Growth of Ga-doped ZnS nanowires constructed by self-assembled hexagonal platelets with excellent photocatalytic properties", *Nanotechnology* **21**, 455604 (2010).
- [8] Y.-C. Chen, C.-H. Wang, W.-T. Chen, B.-H. Li, L.-W. Tu and C.-P. Liu, "Undoped and Ga-doped hexagonal platelet interconnected ZnS nanowires: Cathodoluminescence and metal-semiconductor electron transport transition", *Scripta Materialia* **64**, 761-764 (2011).
- [9] Y. Yu, Y. Jiang, K. Zheng, Z. Zhu, X. Lan, Y. Zhang, Y. Zhang and X. Xuan, "Ultralow-voltage and high gain photoconductor based on ZnS:Ga nanoribbons for the detection of low-intensity ultraviolet light", *J. Mater. Chem. C* **2**, 3583-3588 (2014).
- [10] T. Guo, Y. Chen, L. Liu, Y. Cheng, X. Zhang, B. Ma and M. Wei, "Homoepitaxial growth and photoluminescence of self-assembled In-doped ZnS nanowire bundles", *Crystal Research and Technology* **47**, 449-454 (2012).